材料科学与技术丛书

R. W. 卡恩 P. 哈森 E. J. 克雷默 主编

(第11卷)



陶瓷的结构与性能

（澳大利亚）M. V. 斯温 主编

科学出版社



材料科学与技术丛书(第 11 卷)

R. W. 卡恩　P. 哈森　E. J. 克雷默　主编

陶瓷的结构与性能

〔澳大利亚〕M. V. 斯温　主编

郭景坤　等译

科学出版社

1998

图字:01-97-1622号

图书在版编目(CIP)数据

陶瓷的结构与性能　第11卷/〔澳大利亚〕M. V. 斯温（Swain, M. V.）主编;郭景坤等译.-北京:科学出版社,1998.6
书名原文:Structure and Properties of Ceramics
（材料科学与技术丛书:11卷）
ISBN 7-03-006437-2

Ⅰ.陶… Ⅱ.①斯… ②郭… Ⅲ.陶瓷-结构性能 Ⅳ.TQ174.1

中国版本图书馆CIP数据核字(97)第27762号

科学出版社 出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717
北京双青印刷厂 印刷
新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售
*
1998年6月第一版　开本:787×1092 1/16
1998年6月第一次印刷　印张:48 1/4
印数:1—2 500　字数:1 200 000

定价:98.00元

《材料科学与技术》丛书
中文版编委会

总 译 序

20世纪80年代末，英国剑桥大学的R.W. 卡恩教授、德国哥丁根大学的P. 哈森教授和美国康乃尔大学的E.J. 克雷默教授共同主编了《材料科学与技术》(Materials Science and Technology) 丛书。该丛书是自美国麻省理工学院于80年代中期编写的《材料科学与工程百科全书》(Encyclopedia of Materials Science and Engineering) 问世以来的又一部有关材料科学和技术方面的巨著。该丛书全面系统地论述了材料的形成机理、生产工艺及国际公认的科研成果，既深刻阐述了有关的基础理论，具有很高的学术水平，又密切结合生产实际，实用价值较强。

该丛书共19卷 (23分册)，分三大部分：第1～6卷主要阐述材料科学的基础理论；第7～14卷重点介绍材料的基本性能及实际应用；第15～19卷则着重论述材料的最新加工方法和工艺。

该丛书覆盖了现代材料科学的各个领域，系统而深入地对材料科学和技术的各个方面进行了精辟的论述，并附以大量图表加以说明，使其内容更加全面、翔实，论述也比较严谨、简洁。

有400余名国际知名学者、相关领域的学术带头人主持或参加了该丛书的撰写工作，从而使该丛书具有很高的权威性和知名度。

该丛书各卷都附有大量参考文献，从而为科技工作者进一步深入探讨提供了便利。

随着我国科学技术的飞速发展，我国从事与材料有关研究的科技人员约占全部科技人员的1/3，国内现有的有关材料科学方面的著作远远满足不了广大科技人员的需求。因此，把该丛书译成中文出版，不但适应我国国情，可以满足广大科技人员的需要，而且必将促进我国材料科学技术的发展。

基于此，几年前我们就倡议购买该丛书的版权。科学出版社与德国VCH出版社经过谈判，于1996年10月达成协议，该丛书的中文版由科学出版社独家出版。

为使该丛书中文版尽快与广大读者见面，我们成立了以师昌绪、柯俊、R.W. 卡恩为主编，各分卷主编为编委的中文版编委会。为保证翻译质量，各卷均由国内在本领域学术造诣较深的教授或研究员主持有关内容的翻译与审核工作。

本丛书的出版与中国科学院郭传杰研究员的帮助和支持是分不开的，他作为长期从事材料科学研究的学者，十分理解出版本丛书的重大意义，购买本

丛书版权的经费问题就是在他的大力协助下解决的，特此对他表示感谢。另外，本丛书中文版的翻译稿酬由各卷主编自筹，或出自有关课题组和单位，我们对他们给予的支持和帮助表示衷心的谢意。

我们还要感谢中国科学院外籍院士、英国皇家学会会员R.W.卡恩教授，他以对中国人民的诚挚友谊和对我国材料科学发展的深切关怀，为达成版权协议做出了很大努力。

材料是国民经济发展、国力增强的重要基础，它关系着民族复兴的大业。最近几年，我国传统材料的技术改造，以及新型材料的研究正在蓬勃展开。为适应这一形势，国内科技界尽管编著出版了不少材料科学技术方面的丛书、工具书等，有的已具有较高水平，但由于这一领域的广泛性和迅速发展，这些努力还是不能满足科技工作者进一步提高的迫切要求，以及我国生产和研究工作的需要。他山之石，可以攻玉。在我国造诣较深的学者的共同努力下，众煦漂山，集腋成裘，将这套代表当代科技发展水平的大型丛书译成中文。我们相信，本丛书的出版，必将得到我国广大材料科技工作者的热烈欢迎。

为了使本丛书尽快问世，原著插图中的英文说明一律未译，各卷索引仍引用原著的页码，这些页码大致标注在与译文相应的位置上，以备核查。

由于本丛书内容丰富，涉及多门学科，加之受时间所限，故译文中难免存在疏漏及不足之处，请读者指正。

师昌绪

柯　俊

1998年3月于北京

丛书序

材料是多种多样的，如金属、陶瓷、电子材料、塑料和复合材料，它们在制备和使用过程中的许多概念、现象和转变都惊人地相似。诸如相变机理、缺陷行为、平衡热力学、扩散、流动和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中的电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学或磁自旋等的概念，不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为，而且也用来说明初看起来毫不相干的其它材料的行为。

正是由于各材料之间相互有机联系而诞生的材料科学，现在已成为一门独立的学科以及各组成学科的聚集体。这本新的丛书就是企图阐明这一新学科的现状，定义它的性质和范围，以及对它的主要组成论题提供一个综合的概述。

材料技术(有时称材料工程)更注重实际。材料技术与材料科学相互补充，主要论及材料的工艺。目前，它已变成一门极复杂的技艺，特别是对新的学科诸如半导体、聚合物和先进陶瓷(事实上对古老的材料)也是如此。于是读者会发现，现代钢铁的冶炼与工艺已远超越古老的经验操作了。

当然，其它的书籍中也会论及这些题目，它们往往来自百科全书、年报、专题文章和期刊的个别评论之中。这些内容主要是供专家(或想成为专家的人)阅读。我们的目的并非是贬低同行们在材料科学与技术方面的这些资料，而是想创立自己的丛书，以便放在手边经常参考或系统阅读；同时我们尽力加快出版，以保证先出的几卷与后出的几卷在时效方面有所衔接。个别的章节是较之百科全书和综述文章讨论得更为详细，而较之专题文章为简略。

本丛书直接面向的广大读者，不仅包括材料科学工作者和工程师，而且也针对活跃在其它学科诸如固体物理、固体化学、冶金学、建筑工程、电气工程和电子学、能源技术、聚合物科学与工程的人们。

本丛书的分类主要基于材料的类型和工艺模式，有些卷着眼于应用(核材料、生物材料)，有些卷则偏重于性能(相变、表征、塑性变形和断裂)。有些题材的不同方面有时会被安排在两卷或多卷中，而有些题材则集中于一专卷内(如有关腐蚀的论述就是编在第7卷的一章中，有关粘结的论述则是编在第12卷的一章中)。编者们特别注意到卷内与卷间的相互引证。作为一个整体，本丛书完成时将刊出一卷累积的索引，以便查阅。

我们非常感谢VCH出版社的编辑和生产人员，他们为收集资料并最后出

书，对这样繁重的任务作出了大量而又高效的贡献。对编辑方的Peter Gregory博士和Deborah Hollis博士、生产方的Hans-Jochen Schmitt经济学工程师表示我们的特别谢意。我们亦感谢VCH出版社的经理们对我们的信任和坚定的支持。

R. W. 卡恩 (Cambridge)
P. 哈森 (Göttingen)
E. J. 克雷默 (Ithaca)

我们的朋友和主编P. 哈森教授，在今年五月份生病，并于10月18日在哥丁根（Göttingen）逝世，时年66岁。直到临终的最后一段时间，由于意志的驱使和对科学的热爱，他一直从事与我们合作的事业和参与有关的编辑工作。他的逝世对他的深为他热爱的家庭，他的同事们，他的教会，以及对全世界与他有密切联系的、从事金属物理和物理冶金方面研究的同行们是巨大的损失。

哈森博士为哥丁根大学的金属物理教授逾30年，直到近来退休，他的名字传遍了大西洋两岸。在他的祖国，他智慧的箴言，在公众界和学生间将会留下巨大的影响。他是《金属材料杂志》(Zeitschrift für Metallkunde）的编辑，曾是哥丁根艺术与科学院（Göttingen Academy of Arts and Sciences）主席，Deutsche Gesellschaft für Metallkunde理事会的中心人物，欧洲科学院院士，美国工程院院士。

1986年，他首先倡议而最终导致出版《材料科学与技术》丛书前18卷，他亲自编著的关于相变方面的第5卷《材料的相变》于1991年出版，并获赞誉。我们感谢他对这一伟大事业的贡献，并以成功地完成这一事业作为对他的纪念。

R. W. 卡恩 (Cambridge)
E. J. 克雷默 (Ithaca)
1993年10月

前　言

当代社会，由于科学技术先进，因此基本了解材料及其性能是必须的。就陶瓷材料而言，事实上它不仅现在起了很大作用，而且在几千年以前的技术发展萌芽时期就已如此了。陶瓷的重要性和潜在的、关键的作用，在几年前由于高温陶瓷超导体的发现就已最神奇般地表现出来。由于人们希望得到更高效率的能源系统，因而也期望陶瓷材料有更多的应用范围，既希望它不仅作为较高工作温度燃气透平的部件，而且也希望它在氧化物陶瓷燃料电池和前面提到的陶瓷超导体中得到应用。

材料科学家和工艺师的一个任务是要理解作为现代材料基石的基础科学及其实验支撑，并对它们作进一步改进。本卷是遵循着主要相关领域的研究与发展的现行观点进行论述的。在本丛书中，各卷对一些基本理论的论述可能都有相通或重复之处，而对材料特殊性质及工艺如陶瓷的工艺过程（在第17卷）、半导体的结构与性质（在第3B卷）、材料中的相变（在第5卷）和复合材料的结构与性质（在第13卷），则论述得更为详细。本卷更集中于结晶学上的结构与显微结构对陶瓷材料性能的影响。

第1章评述了所有主要的陶瓷晶体结构，并特别强调了最相关的和技术上重要的系统。第2章至第5章在第1章的基础上，对主要的陶瓷系统如氧化物陶瓷（第2章）、氮化物陶瓷（第3章）、硼化物和碳化物陶瓷（第4章）和玻璃陶瓷（第5章）作了更详细的叙述。氧化物陶瓷是最重要的商用陶瓷材料，是传统结构陶瓷的组成基础和耐火材料的主要成分。近几十年来某些氧化物材料，特别是莫来石、氧化铝和氧化锆在力学性能上的实质性进展扩大了其应用范围。氮化物、硼化物和碳化物陶瓷虽然应用有限，但由于它们是强的共价键，因而具有高的熔点，较之其它陶瓷系统能在更高温度下使用。相对比较而言，玻璃陶瓷由于它在工艺和成型上较为简单，虽然仅在最近才发展起来，但在各种不易破碎的器皿和齿冠材料等的应用上则发展迅速。由于显微结构和结晶相的发展，这些材料在力学性能上已得到改善。

随后10章主要论述陶瓷材料的多种性能，如陶瓷结构的扩散（第6章）与陶瓷的很多方面比如从烧结到离子导体直至高温下的蠕变有关。

第7章和第8章主要论述陶瓷的力学性能和韧化机理及其应用。这些章节概述了陶瓷的重要动向，特别是显微结构的可控制陶瓷的脆性，从而可抑制陶瓷材料的致命弱点等特性。有关力学性能方面的论述如多孔陶瓷的力学行为（第9章）和高温工程陶瓷（第10章）在以下几章中亦会涉及。第9章中给出

了多孔陶瓷从天然品到最近仿制品的例子，指出由于它们具有特别高的刚性、强度(即相对于密度)似乎在需求上会有所增加。

第11章至第14章的论述主要涉及陶瓷的功能方面。第11章评述了这类陶瓷的机理和属性，它们从传感器到陶瓷氧化物燃料电池中得到广泛的应用。第12章论述铁电陶瓷在现代电子领域中所起的重要作用，如用于驱动器(包括高效的小型马达)。第13章主要介绍铁氧体，这些材料在现代电子领域特别是在记录、通信和娱乐电子工业中得到应用。第14章讨论了半导体材料掺杂和动向方面的展望，以及晶界对它们的性能影响等。

第15章主要介绍了陶瓷系统的最新进展，即氧化物超导体的发现。这些材料自从在1986年被发现以来在所有前沿领域取得了惊人的进展，从而导致在控制超导性的基本因素上得到极高的评价。

最后，我对所有作者们的杰出贡献和毅力表示诚挚的谢意。我也对丛书的编者们，特别是R.卡恩和E.克雷默，对他们的鼓励及编辑上的协助表示诚挚的感谢。

M.V.斯温

Sydney，1993年8月

目 录

1 主要陶瓷材料的晶体结构

Bruce G. Hyde, John G. Thompson, and Ray L. Withers

Research School of Chemistry, The Australian National University, Canberra, Australia

(田顺宝译 郭景坤校)

目录

符号与缩语表

a,b,c	晶格参数
$\mathbf{a},\mathbf{b},\mathbf{c}$	晶格矢量
a,b,c	在密堆积中位置符号,阴离子层,堆积次序
A,A′,B,M,M′,Me	原子种类,阳离子
C_{11},C_{22},C_{33}	弹性常数
d	第二最近邻距离
K	体积杨氏模量
l	键长
Ln	稀土元素(或钇)
m(R,H)	菱方,六方密堆积次序重复单元层数
M	原型结构:$BaFe_{12}O_{19}$
$P(O_2)$	氧分压
P_s	自发极化
R_r,R_{WP}	结晶学可靠性参数
R_0	单价键长
S	原型结构:尖晶石型 $Me_2Fe_4O_8$
ΔS_f	熔化熵值
ΔS_{tr}	固体电解质转变时的熵变
ΔS_{tot}	总熵变(这里是 $\Delta S_f+\Delta S_{tr}$)
T,T^*	四面体配位阳离子
T_c	超导体的临界温度
T_{tr}	转变温度
v	键价
v_{id}	理想键价

x, x_{max}	在分子式中可变的，最大化学计量比
x, y, z	原子参数
X,Y,Z,Z′	原子种类，阴离子
Y	原型结构：$Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$
Z	单胞中分子数
α,β,γ	在密堆积中位置符号，阳离子层，堆积次序
δ	在分子式中化学计量比的微小变化
σ	电导率
b. c. c.	体心立方
c	立方
c. c. p.	立方密堆积
c. e.	立方正常构型
c. p.	密堆积
C. N.	配位数
f. c.	面心
f. c. c.	(全)面心立方
F	面心(晶格符号)
h	六方
H	六方(晶格符号)
h. c. p.	六方密堆积
h. e.	六方正常构型
m	单斜
O	正交
oh	正六方
P	原始(晶格符号)
PSZ	部分稳定氧化锆
R	菱方(晶格符号)
R. T.	室温
s. g.	空间群
t	四方
TTB	四方钨青铜
VC	Villars 和 Calvert 参考文献

·p. 5·[1)]

1.1 引　　言

每种结构描述(见下面标题)用Strukturbericht 符号和 Pearson 符号。后者依次阐明晶系(c=立方,h=六方等)、晶格符号[P=原始,F=(全)面心,R=菱方等]和晶胞中的原子数。本专题结晶学数据居先:对称性、空间群(s.g.)和空间群数(国际结晶学表第1卷或A)、单胞中分子数(Z)或(有时)晶胞参数,最后是含原子参数的单胞中原子的 Wyckoff 位置。

以前对无机材料例如氧化物的结构常用阳离子插入到或多或少、有规则的阴离子排列(例如,"密堆积")的间隙中来描述,几乎全强调阴离子的作用。该是放弃这种惯例的时候了,因为很清楚,相反的描述——阴离子处于或多或少有规则的阳离子排列间隙中——至少是同样合适的(并有很多例子)。因此,在本章中我们用任一方法描述几何结构。

当然,区分为"简单"和"较复杂"的结构是相当任意的。

1.2　简单结构

1.2.1　B1,NaCl 型(cF8)

立方,s.g. $Fm3m$,No. 225,$Z=4$。M 在 4(a)000+f.c.,X 在 4(b)½ ½ ½+f.c.

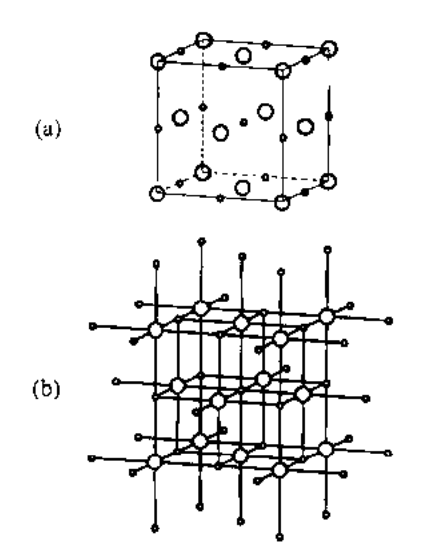
这或许是最简单和最熟知的结构模型。阳离子和阴离子都处于面心立方晶格的结点,由 $\boldsymbol{a}$(½ ½ ½)相互取代[图 1-1(a)]。因而如果 M 和 X 原子(晶格)互换,则结构不变,也就是说,这种结构是它自己的反型。M 占据 X 立方构型排列的所有八面体间隙,反之亦然。所以两种原子都有规则的八面体配位[$C.N.=6$;图 1-1(b)],并且每个八面体和相邻八面体共边[邻近八面体有 12 个,参见图 1-1(c),(d)]。

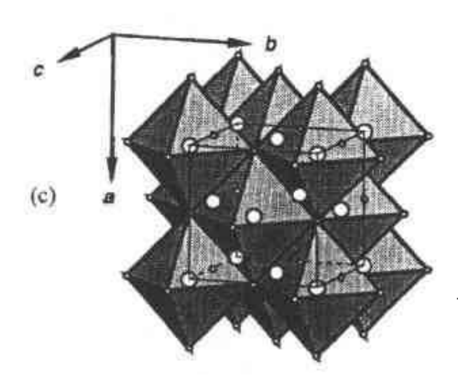
沿着(111)堆积方向交替的 M 和 X 构层(平行于面心立方单胞的{111}面),层次序是$\cdots a\gamma b\alpha c\beta a\gamma\cdots$。[1] 这是一种"单参数结构":通常取面心立方单胞的边(a)作为单参数来完全表征这种结构。一旦确定了单参数,所有其余参数都能确定,例如键长 l(Na—Cl)$=a/2$,第二最近邻距离,d(Na⋯Na)$=d$(Cl⋯Cl)$=a/\sqrt{2}$。

许多二元化合物具有这种结构:碱土和其它一氧化物(MgO,CaO);镧系和锕系以及过渡金属的一氮化物,例如,CrN,NbN,TaN(高压型),TiN,VN 和 ZrN;过渡金属一硼化物和一碳化物,例如,TiB,TiC,VC 等(后面这些常是非化学计量的,碳不足)。也报道过许多三元、四元等化合物和合金是同结构:它们必须是无序的(因在结构中仅有两种结晶学可区分位置)或有序和低对称性的,可能具有扩大的单胞。Villars 和 Calvert(1985)(VC)举出 374 个例子,其中仅少数是二元的,有 MX 化学计量(但不是所有都存在的,例如,大多数列出的稀土一氧化物 LnO 实际上是氮化物或氧氮化物)。

·p. 6·

1)为原著页码,仅供参考.下同　——译者注





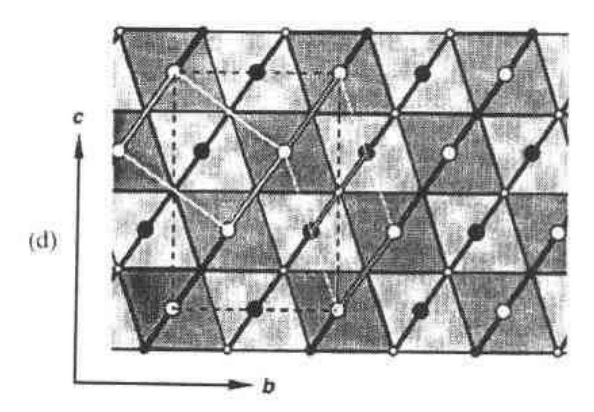


图 1-1 (a) 氯化钠的B1结构。单胞略图;大圆是Na,小圆是Cl(但反之亦然)。(b) NaCl结构的键,参看(a)。(c)阳离子在(a)中NaCl单胞的角和面心处,它们的阴离子配位多面体。(d) NaCl结构正六方单胞($Z=6$,用虚黑线画出)在(100)投影。等价于面心立方单胞($Z=4$)的($\bar{1}$01),简单的菱方单胞(用虚白线画出)的(10$\bar{1}$)和体心四方单胞($Z=2$;用实白线画出)的(001)和六方单胞($Z=3$)的(11$\bar{2}$0)。基体分别是:$h\to oh$,(110/$\bar{1}$10/001);$r\to h$(1$\bar{1}$0/01$\bar{1}$/111);$f\to r$,(0 ½ ½/½ 0 ½ /½ ½ 0);和 $f\to t$,(½ 0 ½/010/−½ 0 ½)和 $t\to f$,(101/010/101)

1.2.2 C1,萤石型(cF12)

立方,s.g. $Fm3m$,No. 225,$Z=4$。M 在 4(a):000 +f.c.,X 在 8(c):±(¼ ¼ ¼)+f.c.

这也是一种单参数结构:它由两种相互穿插的排列组成,就 CaF_2 本身而言,它是立方构型("立方密堆积",c.c.p.)Ca 排列加上简单的立方 F 排列[图 1-2(a)]。通常它[图 1-2(b)]由{M}X_8 立方体和邻近立方体共边而组成,但是它能同样精确地描述为 X 原子在所有立方构型四面体间隙中(每个 M 原子有两个)或 M 的"密堆积"排列中,也就是{X}M_4 四面体与邻近四面体共边[图 1-2(c)]。

对后面的描述,正常构层次序是:

$\cdots c\alpha b\ a\beta c\ b\gamma a\ c\alpha b\ a\beta c\ b\gamma a\ c\alpha b\ a\beta c\ b\gamma a\cdots$

(注意,当阴离子层标记与立方密堆积对应时,它们的排列不是这种形式,因为层间空隙是不适宜的)。

• p.7 •

具有这种结构的材料包括某些镧系和锕系二氧化物(例如 CeO_2,ThO_2,UO_2,PuO_2)以及 ZrO_2(在十分高的温度;或"被稳定" —通常用 CaO 或 Y_2O_3,因而具有氧缺位),但没有金属氮化物;有一个硼化物和碳化物:Be_2B 和 Be_2C,以及一些硅化物例如 $CoSi_2$,Mg_2Si。VC 列出 100 多种同结构化合物,但也只有少数是 MX_2(或 M_2X)。它们的列出是不完善的。

1.2.3 A4，金刚石或硅(cF8)；B3，SiC，BN 等型(cF8)；A9，石墨型(hP4)

金刚石——立方，s. g. $Fd3m$，No. 227，$Z=8$，$a=3.567$ Å。F=(000，0 ½ ½，½ 0 ½，½ ½ 0)+C 在 8(a)：(000，¼ ¼ ¼)[有替换的原点($\bar{3}m$ 代替$\bar{4}3m$)，原子参数是±(⅛ ⅛ ⅛)而不是(000，¼ ¼ ¼)]。

当然，金刚石是已知最硬、最不可压缩的物质(它的体积杨氏模量 $K=5.42\times10^{11}$ $N\cdot m^{-2}=5.42$Mbar；对比刚玉，$K=2.4$Mbar；硅，$K=1.0$Mbar；石墨，$K=0.33$Mbar)。但这是高压多晶型，在室温不稳定；稳定型是石墨。Si，α-Ge 和 α-Sn 是同结构的。

这是一种相当简单(单参数)的结构，围绕每个碳原子的第一最近邻原子是完全规则的四面体排列[如图 1-3(a)和(b)所示]。常说这种结构是十分空的[如图 1-3(b)和(c)所示]，但正如它的极不可压缩性所暗示的那样，这是十分不真实的— 如图 1-3(d)所示，其中 C 原子画出其范德瓦耳斯半径。范德瓦耳

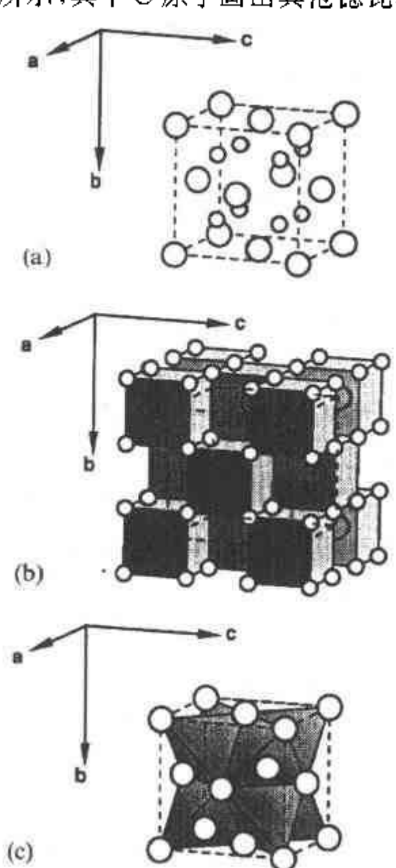


图 1-2 (a)萤石 CaF_2 的单胞；大圆是 Ca，小圆是 F。(b) 画作{Ca}F_8 立方体的 CaF_2 结构：每立方体和另一立方体共边。(c)画作{F}Ca_4 四面体(F 未画出；它们在四面体中心)的 CaF_2 结构：每个四面体和另一四面体共边

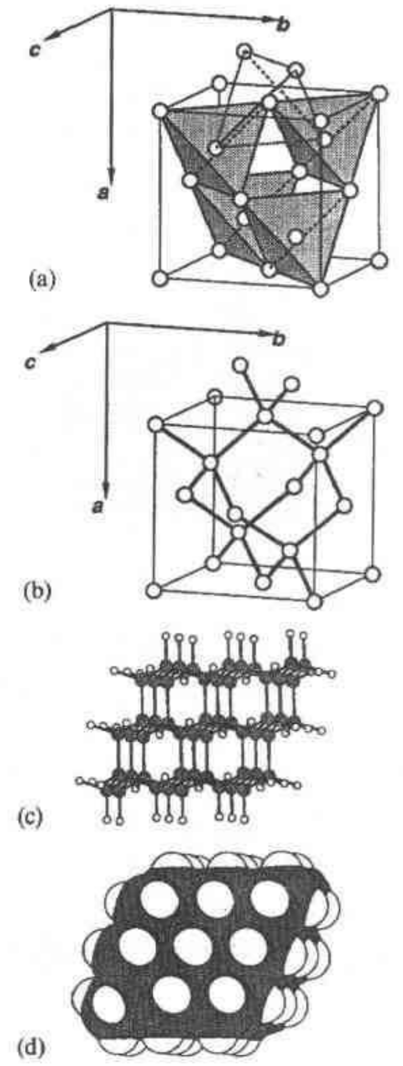


图 1-3 金刚石结构，(a){C}C_4 四面体；(b) 表示 C—C 键(画出两只单胞；它们是倾斜投影法)。(c) 表示一个带有 H 原子脱开的"悬空键"的小金刚石晶体的"球和棒"模型。(d) 确切表示如(c)相同的结构，但现在原子画作它们的范德瓦耳斯球；注意到在(c)中的"空结构"现已非常拥挤

斯球有重叠，不仅对第一和第二最近邻，也对第三最近邻![2]

如果在四联网中的交替原子是不同化学种类，则 $Fd3m$ 中的 8(a)位置(000，¼ ¼ ¼)分裂为 $F\bar{4}3m$ 中的两个 4 叠组：4(a)(000)和 4(c)(¼ ¼ ¼)。然后，我们得到下列结构型。

SiC——立方，s.g. $F\bar{4}3m$，No. 216，$Z=4$，$a=4.359$ Å。所有原子在 F=(000，0 ½ ½，½ 0 ½，½ ½ 0)+Si 在 4(a)：(000)；C 在 4(c)：(¼ ¼ ¼)(或反过来)。

• p. 8 •

这是闪锌矿("立方硫化锌"或"闪锌矿")型的 B3 结构和碳化硅(SiC)("金刚砂")[3] 的(很多)多型体之一。正常构层是…$a\ \alpha b\ \beta c\ \gamma a\ \alpha b\ \beta c\ \gamma a$…或等价地，…$a\beta\ b\gamma\ c\alpha\ a\beta\ b\gamma\ c\alpha$…[其它 SiC 多晶型是"多型体"：堆积变体是带两层六方型的立方型的基面{(111)$_{立方}$ // (0001)$_{六方}$}共生，称为"六方硫化锌"或"纤锌矿"型 B4 多晶型(参看下面 1.3.9节)。一种稀有金刚石型——六方碳，也有这种简单的六方结构]。

B3 结构和图 1-3 一致，但用交替的原子例如 Zn 和 S；于是图 1-3(a)相应于{Zn}S_4(或{S}Zn_4)四面体。

另一种和 B3 型 ZnS 同结构，也是极端硬且不可压缩的耐火材料是立方氮化硼[4](一种高压多晶型；在一个大气压下的稳定型是层状结构(B12)——不同于石墨，但比较相像)。

石墨有简单的层状结构("二维"而不是"三维")。各层易分离且每个碳原子仅和三个第一最近邻键合(图 1-4)。其结晶学数据如下：

图 1-4　倾斜投影的石墨结构，近似在(100)$_{正六方}$≡(11$\bar{2}$0)$_{六方}$画出的单胞。两条细垂线表示…$abab$…层堆积次序

• p. 9 •

六方，s.g. $P6_3/mmc$，No. 194，$Z=4$；$a=2.461$，$c=6.709$ Å。C 在 2(a)：±(0 0 ¼)；C 在 2(d)：±(⅔ ⅓ ¼)[对 Z 参数的精确性和空间群仍有怀疑，但误差是 $\Delta Z<0.004$(Donohue，1974)]。

这是"六方石墨"：C 原子 6^3 层堆积次序是…$ababa$…。有一种较稀少的菱方型，其次序为：…$abcabca$…。

1.2.4　B_h，一碳化钨，WC(hP2)

六方，s.g. $P\bar{6}m2$，No. 187，$Z=1$。对 WC，$a=2.906$，$c=2.837$ Å ($c/a=0.976$)。W 在 1(a)：000，C 在 1(d)：⅓ ⅔ ½。

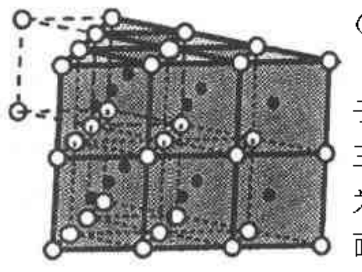


图 1-5　WC 结构。近似在(11$\bar{2}$0)，表示{C}W_6 三棱柱；垂直于 c 轴

这是一种十分简单的结构(每单胞每种类型仅一个原子)。由钨原子成简单的六方排列，碳原子占据交替的 W6 三棱柱面组成。当然，这有许多方式：在这种结构中普遍认为生成{C}W_6 棱柱共享三角形面而形成柱状物；在一个基面层中这种柱状物与邻近棱柱间共边相连，见图 1-5。显然，它是自己的反结构(用{W}C_6 棱柱)，而且和 NiAs，B8$_b$ 型相比较，其中三棱柱{As}Ni_6 仅共边，所以{Ni}As_6 多面体是三方反棱柱，也就是八面体。不管 W 和 C 之间的差别，原子

的(0001)层堆积是六方密堆积，但 c/a 比是 0.976 和$\sqrt{8/3}=1.633$ 差别很大。

W—W 键和 W—C 键似乎十分相像：在这个结构中，键长距离 l(W—W)=2.837 Å (2×)，2.906 Å (6×)和体心立方结构 W 金属相比较是 2.741 Å (8×)，3.165 Å (6×)[键长距离 l(C—C)=l(W—W)对 C—C 键实在太长]。

某些过渡金属硼化物、碳化物、氮化物和磷化物是同结构(VC 列出约 20 种)，但其它是 B1 型(参看 1.2.1 节)。

1.2.5 C32，AlB_2 型(hP3)

六方，s.g. $P6/mmm$，No. 191，$Z=1$。对 AlB_2，$a=3.009$，$c=3.262$ Å ($c/a=1.084$)；Al 在 1(a)：000，B 在 2(d)：±(⅓ ⅔ ½)。

这也是一种十分简单的结构。Al 原子成简单的六方排列，B 原子占据每个三棱柱位置(每个 Al 原子有两个)。结果是 B 原子的 6^3 网夹入 Al 原子的 3^6 网间，也就是{B}Al_6 三棱柱和{Al}B_{12}六棱柱。AlB_6 结构示于图 1-6；它可以看作"填满"的 WC 型。

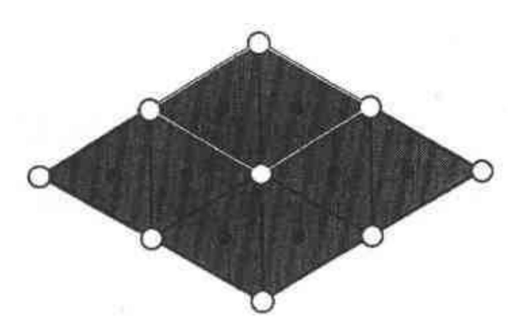


图 1-6　投影在(0001)上的 AlB_2 结构。大圆是高度 $z/c=0$ 的 Al，小圆是 $z/c=1/2$ 的 B，表示{B}Al_6 三棱柱。用白线画出六方单胞

B 原子无疑如 Al 原子那样彼此成键；也有 Al—B 键。键长是：l(B—B)=1.74 Å 在(0001)面，$C.N.=3$(与四方——50 个 B，$C.N.=5$ 的元素的平均值相比较，是 1.81 Å)，l(Al—Al)=3.01 Å (6×)，3.26 Å (2×)[与 Al 金属中比较是 2.86 Å (12×)]和 l(Al—B)=2.38 Å。

· p. 10 ·

$ZrBe_2$ 和 $HfBe_2$ 是同结构，如许多过渡金属(包括镧系和锕系)二硼化物和二硅化物那样；总数约有 40 种不同化合物(也有许多同结构的金属间合金；VC 列出约 250 个)。某些作为 C32 列出的化合物是"非化学计量的"：这些必须是无序的，或(未检测的)超结构。

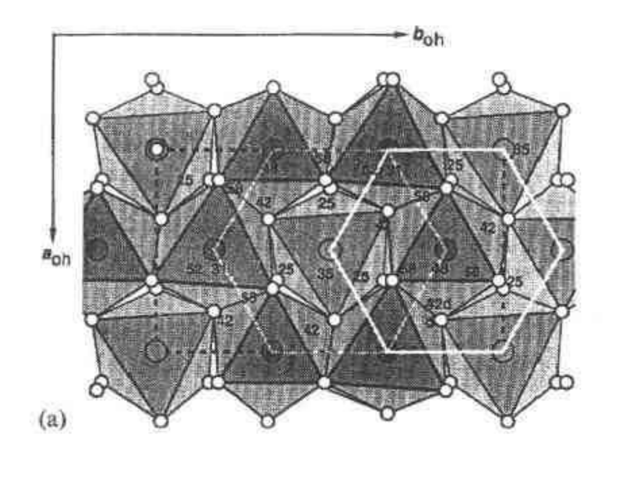
[至少 $B8_b$(Ni_2In)型结构在几何上也应包括在内(这些 VC 列出 120 个)。虽然通常描述为"填满"的 NiAs 型，也就是六方密堆积。如同所有八面体和三方双锥被 Ni 占据的情况一样，它们是 C32 型的超结构：如果后者是 MX_2，那么前者是 X(MX)(O'Keeffe 和 Hyde，1991)。两族包含同样宽的 c/a 比范围——从～1 至～2.5！]

1.2.6 $D5_1$，刚玉或 α-氧化铝，Al_2O_3(hR10)

菱方，s.g. $R\bar{3}c$，No. 167；菱方晶胞 $Z=2$，但六方晶胞 $Z=6$(我们采用的)。就 Al_2O_3 而言，$a=4.754$[4.7602]，$c=12.99$[12.9933]Å ($c/a=2.730$)。Al 在 12(c)：±(00z，0 0 $\frac{1}{2}+z$)，其中 $z=0.35228$[0.35216]；O 在 18(e)：±(x 0 ¼，0 x ¼，xx¾)，其中 $x=0.3064$[0.30624]，两者十菱方中心：(0，0，0，⅓，⅔，⅔，⅔，⅓，⅓)X 射线数据：Ishizawa 等(1980)[中子数据：Lewis 等(1982)]。

两个投影方向的结构示于图 1-7(a)和(b)。它们表示这种结构众所周知的事实：

(i) 阴离子是稍畸变的六方构型("密堆积")排列；



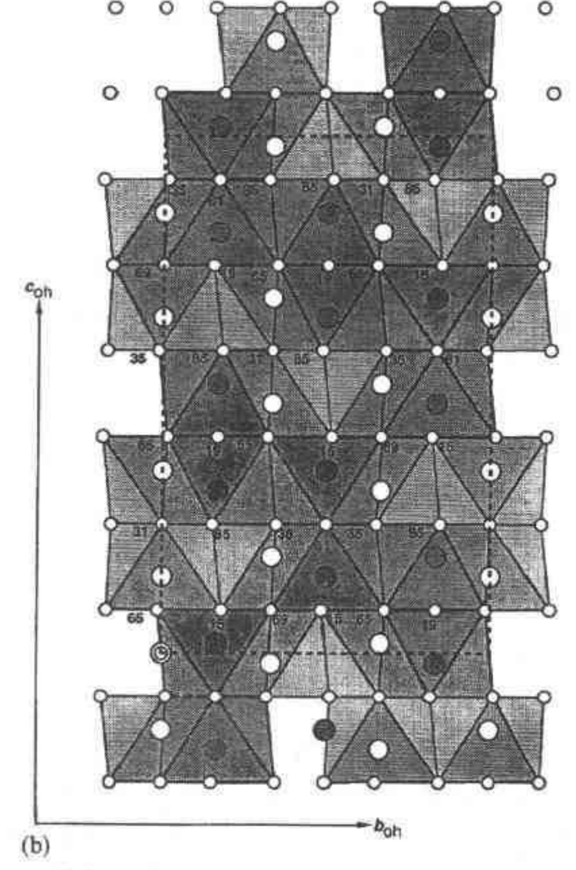


图 1 7 (a) 投影在$(0001)_h$上的α-Al_2O_3结构。它有6层重复，但仅画出两层。大圆是Al，小圆是O原子。虚黑线画出正六方单胞(原点双圆)。两个六边形(实和虚白线)是两阳离子层单位——6^3网：它们之间明显的取代矢量，重复时产生所有其它层。原子高度在$c/100$单位：它们呈现阳离子和阴离子层折叠。后者是畸变的六方构型(“密堆积”)。(b) 投影在六方晶胞$(11\bar{2}0)$、正六方晶胞(100)上的α-Al_2O_3结构。大圆是Al，小圆是O原子。虚黑线画出正六方单胞(原点双圆)。阴离子高度$a_{oh}/100$单位，阴离子在O(空心圈)和$a/2$(实心圈)

(ii) 用专门名词来说，这是一种“6层结构”；

(iii) 由于在每对共面$\{Al\}O_6$八面体中两个Al原子靠得很近，所以沿c轴有十分明显的阳离子-阳离子斥力。这导致两种相当不同的Al-O键长：三短(1.852Å)和三长(1.972Å)，相差6%。

这种畸变也可以看作Al的规则O八面体配位($\{Al\}O_6$)和O的规则Al四面体配位($\{O\}Al_4$)之间(在$Al_2^{vi}O_3^{iv}$中)倾轧的结果，也就是第二最近邻相斥的结果——第一种情况是阴离子-阴离子相斥，第二种情况是阳离子-阳离子相斥。在这种情况下，似乎前者大于后者，因为它们的第二最近邻距离量程小得多。

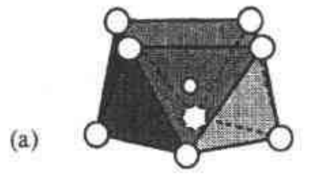


图 1-8 (a) 在 Fe_2B 中的{B}Fe_8 配位多面体——一个正方形反棱柱。(b) 投影在(001)上的 Fe_2B 四方结构。小黑圈是 B 在 $z/c=\pm\frac{1}{4}$，大实心圈是 Fe 在 $z/c=0,\frac{1}{2}$(这是一个 2 层结构)

因为这是一个 6 层结构，如果阴离子是完整的六方构型，则 c/a 应是 $6\times\sqrt{2/3}/\sqrt{3}=\sqrt{8}=2.828$，而观察值是 $0.965\times\sqrt{8}$。

有几种同结构的过渡金属的倍半氧化物和倍半硫化物(有几种"氧化铝"，带不同的希腊字母前缀。它们大多是不精确的。参照 β-氧化铝，1.3.7 节)。

1.2.7 C16，$Fe_2B=CuAl_2$ 型(tI12)

Fe_2B—— 四方，s. g. $I4/mcm$，No. 140，$Z=4$；$a=5.110$，$c=4.249$ Å。原子在$(000,\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})+$Fe 在 $8(h)$：$\pm(x\ \frac{1}{2}+x\ 0,\frac{1}{2}+x\ \bar{x}\ 0)$，其中 $x=0.1649$；B 在 $4(a)$：$\pm(0\ 0\ \frac{1}{4})$。

• p. 11 •

在这种结构中，较小原子(在 Fe_2B 中的 B)配位数为 8。配位多面体是一个(不完全规则的)正方形反棱柱，图 1-8(a)(十分相似于双帽棱柱；若有微小畸变则转变为另一种)。这种正方形反棱柱共有正方形面而形成平行于 c 轴的柱，共边产生三维结构，见图 1-8(b)。

许多硼化物[M_2B，其中 M=Co，Fe，Mn，Mo，Ni 和 W，或甚至两种(无序的)金属原子]和少数碳化物、硅化物和磷化物是同结构[也有许多金属间合金——在 VC 中总数～120 种化合物；也看 Havinga 等(1972)]。

• p. 12 •

1.3 较复杂结构

1.3.1 C43，ZrO_2，斜锆石型(mP12)

单斜，s. g. $P2_1/c$，No. 14，$Z=4$。所有原子在 $4(e)$：$\pm(x\ y\ z,\bar{x}\ y+\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}-z)$。原子参数在表 1-1 中。

虽然斜锆石(氧化锆的矿物名称)在化学上是一个二元化合物，但在结晶学上属三元：原子占据结晶学上三种不同的位置。事实上，少数同结构化合物的大多数在化学上是三元的(表 1-1)。ZrO_2 有好几种多晶型(参看 1.7 节)；已测定的三种结构是：单斜(m)稳定到～1100℃；四方(t)稳定到～2300℃；和立方，C1 型(c)仅稳定在最高温。在拓扑上它们实际有相同的结构，因此它们之间的转变与"马氏体转变"在原理上是相干的。[5]

• p. 13 •

因此，这种结构常描述为畸变的萤石(C1)型；单胞三条边在长度上十分相似——第一排为阴离子的所有化合物约是 5.0−5.2 Å(表 1-1)。单斜角 β≈100°测出是萤石型很大的畸变——立方 C1 晶胞有～10°的切变，但这仅是其一部分：示于图 1-9 的 ScOF 结构显示～10°偏移/切变(在 C1 中是 0°)，在阳离子(100)层间也有交替的大小间隔(在 C1 中是等间距，图 1-10)[6]。

表 1-1　具有 C43(斜锆石)结构的 MX_2 化合物

	单胞参数				原子参数				
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β	原子	x/a	y/b	z/c	R(%)
1. HfO_2[a]	5.1170	5.1754	5.2915	99.216°	Hf	0.2755	0.0397	0.2080	?
					O(1)	0.0742	0.332	0.347	
					O(2)	0.4487	0.758	0.480	
2. NbON[b]	4.970	5.033	5.193	100.23°	Nb	0.2911	0.0472	0.2151	3.1
					O	0.0636	0.3244	0.3476	
					N	0.4402	0.7546	0.4782	
3. ScOF[c]	5.167	5.147	5.248	99.70°	Sc	0.30785	0.02656	0.21256	3.0
					F	0.0563	0.3243	0.3426	
					O	0.4565	0.7531	0.4879	
4. ScOF[d]	5.1673	5.1466	5.2475	99.70	Sc	0.3073	0.0267	0.2129	7.6
					F	0.057	0.3254	0.343	
					O	0.4574	0.7525	0.490	
5. TaON[b]	4.968	5.037	5.185	99.56°	Ta	0.2912	0.0440	0.2150	8.4
					O	0.065	0.333	0.344	
					N	0.443	0.753	0.482	
6. TaON[e]	4.9581	5.0267	5.1752	99.64	Ta	0.292	0.046	0.213	12.9
					O	0.064	0.324	0.345	
					N	0.445	0.757	0.481	
7. ZrO_2[f]	5.169	5.232	5.341	99.25°	Zr	0.2758	0.0404	0.2089	12.5
					O(1)	0.069	0.342	0.345	
					O(2)	0.451	0.758	0.479	
8. ZrO_2[g]	5.145	5.2075	5.3107	99.23°	Zr	0.2758	0.0411	0.2082	?
					O(1)	0.070	0.336	0.341	
					O(2)	0.442	0.755	0.479	
9. ZrO_2[h]	5.1505	5.2116	5.3173	99.23°	Zr	0.2754	0.0395	0.2083	4.7
					O(1)	0.0700	0.3317	0.3447	(R_{wp})
					O(2)	0.4496	0.7569	0.4792	2.0
									(R_b)

[a] Hann 等(1985)；[b] Weishaupt 和 Strähle(1997)；[c] Vlasse 等(1979)；[d] Holmberg (1966)；[e] Armytage 和 Fender (1974)；[f] McCullough 和 Trueblood (1959)；[g] Smith 和 Newkirk (1965)；[h] Howard 等(1988)。

正如在 C1 中那样，氧原子占据阳离子排列的四面体位置，{O}Sc_4[在 ZrO_2 中是{O(2)}Zr_4]；但氟是三配位{F}Sc_3[在 ZrO_2 中是{O(1)}Zr_3]，虽然不完全在 Sc_3 三角形中心[7]，因而阳离子是 7 配位{Sc}O_4F_3[在 ZrO_2 中是{Zr}$O(2)_4O(1)_3$]。阳离子配位多面体可有各种描述——立方 C1 有一个面被三角形取代，或单帽三棱柱；任一方式都是一种相当不规则的图形。

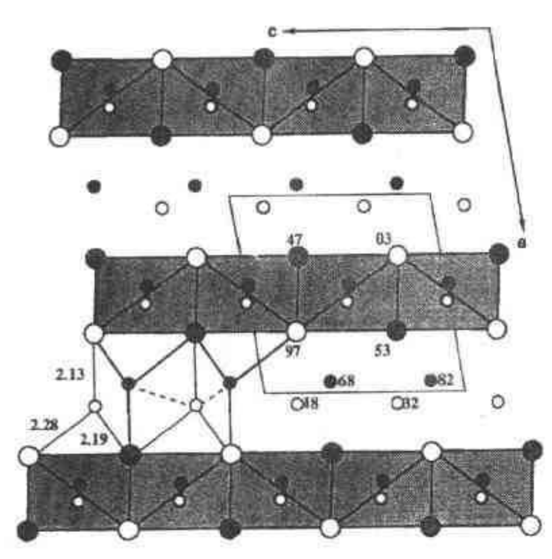


图 1-9 投影在(010)上的 ScOF 的斜锆石/C43 型结构。大圆是 Sc，小圆是 O(深圈)或 F(淡圈)。结构画作共边{O}Sc_4 四面体层插入三配位氟、{F}Sc_3 层。在阴暗层内，实心圈/空心圈是阳离子在 $y/b\approx0.5/0$ 处，阴离子在 $y/b\approx0.75/0.25$ 处；在它们中间，F 原子在给定高度($c/100$ 单位)。四面体层是 C1 型(图 1-2，1-10)但在 C43 中，邻层偏移～10°切变。某些 F—Sc 键示于左下方用实线表示(键长用 Å)，虚线是 F…F 接触：较长者＝2.58，3.81 Å；较短者＝2.78 Å(2×)

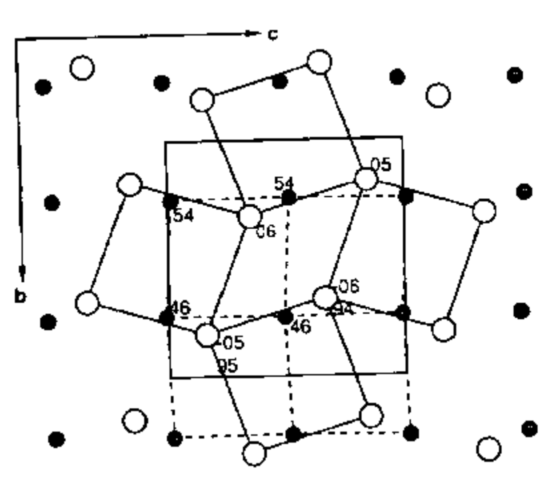


图 1-11 在斜锆石型 ScOF 中平行于(100)的阴离子层：大空心圈是在 $x/a\approx0$ 的 F 原子；小圆是在 $x/a\approx\frac{1}{2}$的 O 原子(设定高度 $a/100$ 单位)。前者在稍变形的 $3^2.4.3.4$ 网，后者在稍变形的 4^4 网(分别以实线和虚线画出)

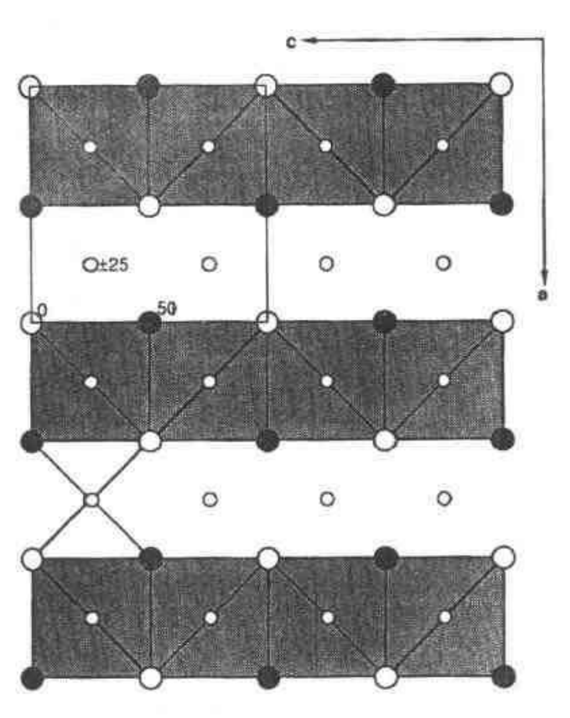


图 1-10 萤石 CaF_2 的结构(比较图 1-9)

在 C1 和 C43 两种结构中比较阴离子网络是有趣的。例如，前者的(100)网当然都是精确地在一个平面上的 4^4；后者(ScOF)的(100)网示于图 1-11；它们是稍折皱的，而大的变化是转变(从前者的{0}Zr_4 到后者的{F}Sc_3)交替的 4^4 网为 $3^2.4.3.4$ 网。

• p. 14 •

我们选择 ScOF 结构(而不是 ZrO_2)是因为它似乎是最好的。除了对 ZrO_2 的第三种解决方案，表 1-1 中示出 No. 9[一种粉末中子(Rietveld)解决方案]外，R 因子不如人们喜欢(和期望)那样低，但似乎没有理由怀疑其结构的正确性[8]。

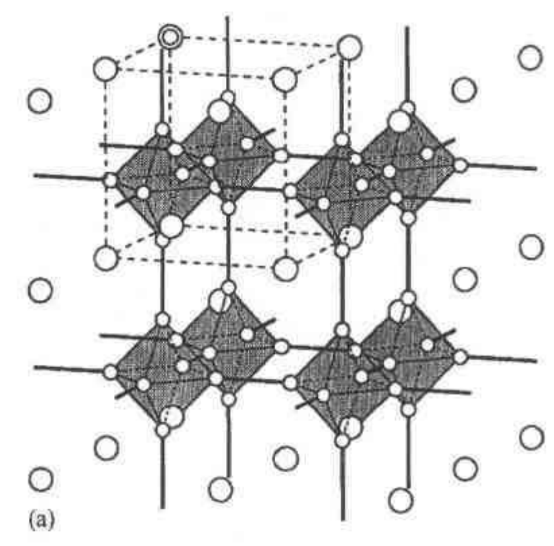
最近也报道几种 ZrO_2 的正交多晶型，虽然我们将不在这里讨论它们。这些充分鉴定的结构是高压型，s. g. *Pbca*(两倍 a 轴：在 600℃和 60kbar 制备；Ohtaka 等，1990)和低温型，s. g. $Pbc2_1$(冷却到 30K 制备；Kisi 等，1989)：两者可"淬火"至室温以收集中子粉末衍射数据[后者是含～10mol%MgO 的部分稳定 ZrO_2(PSZ)中五种共存相之一；未给出

正交相的化学计量]。第三种正交多晶型 s. g. *Pbcm*[在一个金刚石砧小室中高压下用 X 射线衍射测定结构(Kudoh 等,1986)],可以是后者的无序或双晶形式:它有 O(1)原子两倍的 O(1)位置。

1.3.2 $D2_1$,六硼化钙,CaB_6(cP7)

立方,s. g. *Pm*3*m*,No. 221,$Z=1$,$a=4.145$ Å。Ca 在 1(*a*):000;B 在 6(*f*):±(x 0 0,0 x 0,0 0 x),其中 $x=0.207$。

在这个例子中,较小原子间的键是很明显的:它们由附加键结合成八面体:另一种(天然的)"复合结构"(比较 1.2.5 节),一个原始立方 Ca 排列穿插 B_6 八面体的相似排列。在 B_6 八面体内和 B_6 八面体之间的键长是 l(B—B)=1.72 Å(5×)[与之比较,在(元素)四方型中——50 个硼中平均为 1.81 Å(6×)和在菱方型中——12 个硼中是 1.75—1.85 Å(6 和 7×)(Donohue,1974)]。对于金属排列,l(Ca—Ca)=4.15 Å(6×)[与之比较,在面心立方 Ca 金属中是 3.95 Å(12×)]。这些值是与 B—B,Ca—Ca 和 Ca—B 键一致的。



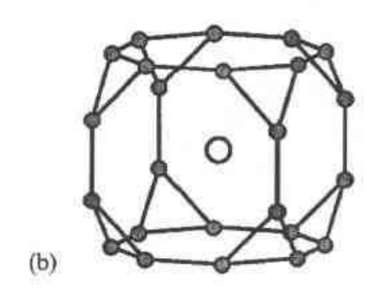


图 1-12 (a) 立方 CaB_6 结构。小圆是 B 原子,大圆是 Ca 原子。(空)B_6 八面体画阴影,它们之间的 B—B 键画深线。(b) 在 CaB_6 中的(Ca)B_{24}配位多面体

这种结构在形式上可以看作在简单的 B2=CsCl 型中用 B_6 八面体取代非金属衍生而来,见图 1-12(a)。Ca 由 B 的配位数是 24(1),配位多面体近似一个被截的立方体[图 1-12(b)]。

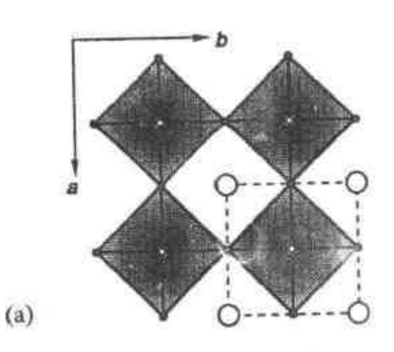
同结构化合物包括其它碱土金属,镧系,Y,Th,K 和甚至 Si(以及某些三元硼化物)的六硼化物——按 VC 所记载,总数约 50 例。

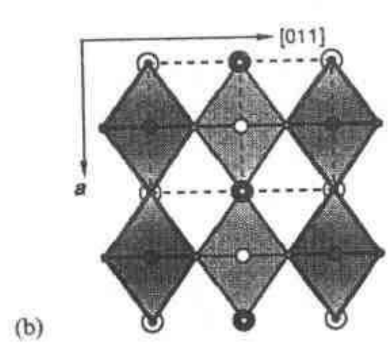
1.3.3 $E2_1$,立方钙钛矿,ABX_3(cP5)

立方,s. g. *Pm*3*m*,No. 221,$Z=1$。A 在 1(*a*):000;B 在 1(*b*):½ ½ ½;X 在 3(*c*):0 ½ ½,½ 0 ½,½ ½ 0。

• p. 15 •

在这种结构中,B 原子是 6 配位(八面体)和 A 原子是 12 配位(立方八面体)。但命名是不恰当的,因为"钙钛矿"是矿物 $CaTiO_3$,它和原来测定相反,事实上不是这种结构(除 900 C以上外)。它在室温条件下畸变,从立方"aristotype"变到正交"hettotype";虽然后者仅稍不同于立方型(它在室温是 $SrTiO_3$ 结构)一 微小拓扑畸变。示于图 1-13 的立方母





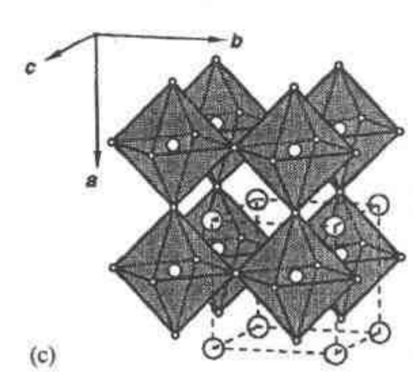


图 1-13　投影在(a)(001)，(b)(110)和(c)倾斜投影的 $E2_1$，立方"钙钛矿"型结构(如原来但不正确报导的 $CaTiO_3$)。最大的圆是 A 原子(Ca)，最小是 X(O)，中间大小是 B(Ti)；在(a)和(b)中，空心圈在 $x/a=0$，阴暗圆在 $x/a=½$。画出{Ti}O_6 八面体

体能产生几种偏离于各对称性的拓扑畸变，也就是 hettotype，正交变体仅是其中之一种。但是，我们将不在这里继续这个结晶学有趣的问题。对此可参考一些有关论述(例如，Megaw，1973；Glazer，1972；O'keeffe 和 Hyde，1977)。

· p. 16 ·

这种明显的复杂性的基础是十分简单的——立方结构是"多因素决定的"。即使必须满足的仅键长 l((A—X)，l(B—X)(或键价)，这也意味着有两个参数，严格说来这是不可能的——因为这是一种"单参数结构"：所有原子在特定位置，因此唯一可调整的变数是单胞边长 a。首次用"容忍因子"ρ 来讨论结构的这种困境，即对理想比率的偏离，$\rho=l(A-X)/l(B-X)=(a/\sqrt{2})/(a/2)=\sqrt{2}$，它对不受约束键似乎是任何 A，B 或 X 都是这个情况。最简单的条件：

(i) 如果比率 $\rho>\sqrt{2}$，则 B"太小"：它可以在其{B}X_6 八面体中"摆动"，因此趋于"脱离中心"——铁电行为的一个明显来源(参看下面 1.6 节)；

(ii) 如果比率 $\rho<\sqrt{2}$，则 A"太小"：角连接{B}X_6 八面体的 BX_3 骨架"倒坍"(八面体一致倾斜)以缩短某些 A—X 键，和改善 A 的键价总和(必然结果是减少 X 对 A 的配位数)。

而最熟知如氧化物结构(X=O)，Villars 和 Calvert (1985)列出约 140 种不同反结构化合物 ABX_3(都是立方)，其中 X 和 A 是金属原子，B 是硼、碳或氮等——也就是耐火材料合金[9]。如果包括 hettotype 和相关化合物，特别如果其中 B 位置未被占据，则范围要大大扩大。典型例子是紧接着要讨论的渗碳体 Fe_3C：它是正交 hettotypeA□$^B X_3$(□表示缺位)其中 A=C，B 空缺和 X=Fe(对照 $AlFe_3C$ 或 $AlCFe_3$，其中 A=Al，B=C 和 X=Fe)。

1.3.4　DO_{11}，渗碳体，Fe_3C 型(oP16)；Fe_5C_2(mC28)；Fe_7C_3 等[Cr_7C_3=$D10_1$，Th_7Fe_3=$D10_2$]；B27，FeB(oP8)；CrB(oC8)；$D7_b$，Ta_3B_4(oI14)；α-MoB(tI16)

渗碳体——正交，s.g. *Pnma*，No. 62，$Z=4$；对 $Fe_{2.7}Mn_{0.3}C$[10]，$a=5.0598$，$b=6.7462$，$c=4.5074$ Å。(Fe,Mn)(1)在 4(c)：±(x ¼ Z，½+x ¼ ½−z)，其中 $x=0.0367$，$z=0.8402$；(Fe,Mn)(2)在 8(d)：±(x y z，½+x ½−y ½−z，x ½−y z，½+x y ½−z)，其中 $x=0.1816$，$y=0.066$，$z=0.3374$；C 在 4(c)：用 $x=0.877$，$z=0.444$(Fasiska 和 Jef-

frey，1965)。

图 1-14 是几种硼化物、碳化物、硅化物和磷化物十分优美的结构（也有许多金属间化合物；VC 举出 137 例）。它含有三棱柱配位的碳（如 WC，1.2.4 节），并是 YF_3 和其它金属三卤化物的反型。

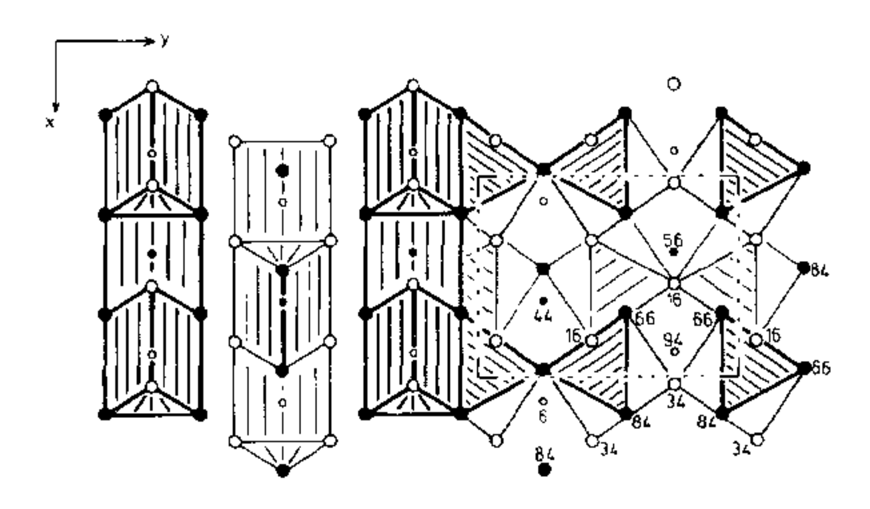


图 1-14 投影在(010)上的$(Fe_{0.9}Mn_{0.1})_3C$ 结构。大圆是 Fe，小圆是 C 原子（高度 b/100 单位）(C)Fe_6 三棱柱示于左面，（空的）Fe_6 八面体示于右面。前者显然被在棱柱邻面上的 Fe 原子所覆盖（键没有画出）；后者表示出 Fe 是以六方密堆积排列，在$(010)_{Fe_3C}\equiv(11\bar{2}2)_{h.c.p}$ 是孪晶

(C)Fe_6 棱柱共边形成平行于 $\boldsymbol{a}$ 的之字形带子，然后共角在 $\boldsymbol{a}\,\boldsymbol{c}$ 面内形成一大片。这些薄片沿 $\boldsymbol{b}$ 轴堆积（通过 C 和每个棱柱两个正方形面上的帽盖原子成键连接）。已在别处证明，Fe 排列十分精确地按六方密堆积 Fe 的反映孪晶现象导出$[(010)_{Fe_3C}\equiv(11\bar{2}0)_{h.c.}]$，也就是铁的高压 ε-Fe 型（Hyde 和 Andersson，1989）。这种操作自动产生镜面的三棱柱（都被 C 占据），但孪晶薄层很窄——仅三原子宽（…，3，3，3，3，…）。而且，薄层宽度变化（仍保持所有三棱柱被 C 或相似原子填充）产生相关结构，例如：

(i) 二原子和三原子宽交错薄层（…，3，2，3，2，…）$=M_3X\cdot M_2X=Pd_5B_2$ 型 $=\chi$-Fe_5C_2，Mn_5C_2（再有许多金属间合金）；这样不对称的“孪晶”结构是单斜的；

• p. 17 •

(ii) 所有薄层二原子厚（…，2，2，2，2，…）$=M_2X$；这和假设的结构是未知的；人们可以期望它是 Fe_2B 结构，但却不是（参看 1.2.7 节）；

(iii) 所有薄层一原子厚（…，1，1，1，1，…）$=MX=FeB$ 型 $=MB(M=Hf,Mn,Co,Ti)$，$MSi(M=Ti,Zr,Hf;Ce,Dy,Er,Gd,Ho,La,Pr,Nd,Sm,Tb;Th,U,Pu)$（再有许多金属间合金）。

χ Fe_5C_2——单斜，s.g. $C2/c$，No. 15，$Z=4$；$a=11.562$，$b=4.5727$，$c=5.0595$ Å，$\beta=97.74°$。原子在$(000,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0)+$Fe(1)在 4($e$)：$\pm(0\ y\ \frac{1}{4})$，其中 $y=0.5723$；Fe(2)在 8(f)：$\pm(x\ y\ z,x\ \bar{y}\ z+\frac{1}{2})$，其中 $x=0.0957$，$y=0.0879$，$z=0.4184$；Fe(3)在 8(f)：用 $x=0.2174$，$y=0.5837$，$z=0.3060$；C 在 8(f)：用 $x=0.115$，$y=0.303$，$z=0.084$（Jack 和 Wild，1966）。

FeB— 正交，s.g. *Pnma*，No. 62，$Z=4$；$a=5.495$，$b=2.946$，$c=4.053$。Fe 在 4(*c*)：±(x ¼ z，½$+x$ ¼ ½$-z$)，其中 $x=0.180$，$z=0.125$；B 在 4(*c*)；用 $x=0.036$，$z=0.61$(Bjurström，1933a，b)。

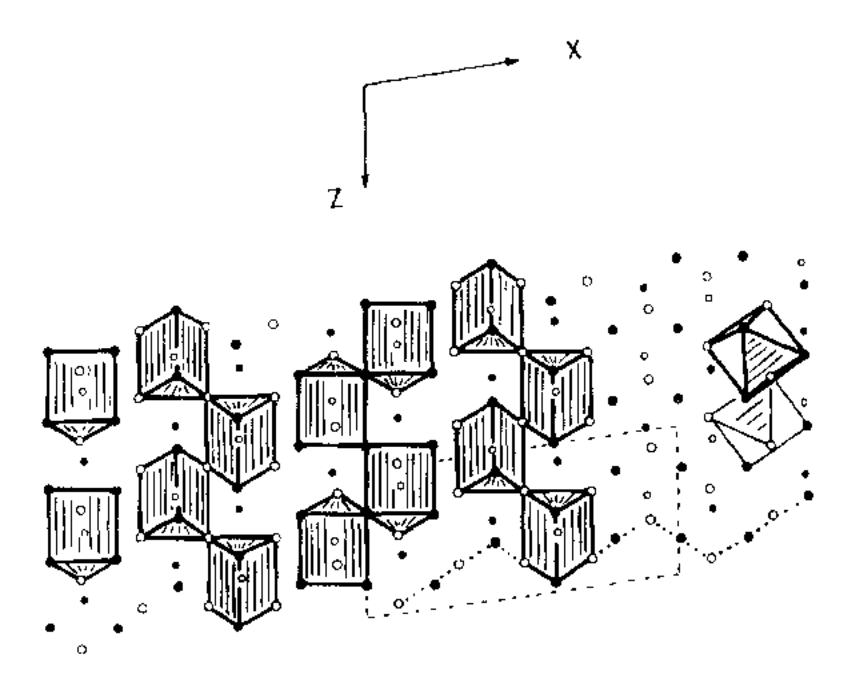


图 1-15 投影在(010)上的 Pd_5B_2 单斜结构。仅画出一半(B)Pd_6 三棱柱(比较图 1-14)。较细虚线画出 Pd 原子(孪晶)的六方密堆积排列(0001)层(比较 Pd_6 八面体在右边"3"嵌带中："2"嵌带画八面体太窄)

Pd_5B_2 和 FeB 的结构示于图 1-15 和图 1-16(后者在共有的交替镶嵌单胞 *Pbnm* 中)。

对六方构型周期地进行相同的反映操作，则在镜面再产生三棱柱(现相隔 2π/3 弧度)并能产生(显然是六方)Ru_7B_3 结构(Hyde 和 Andersson，1989)。还有另一种铁的碳化物 Fe_7C_3 十分相似，但是是正交的(Mn_7C_3 是同结构)。Cr_7C_3 也相似，但有 $a=2\times a_{Ru_7B_3}$的六方单胞。最后这些复杂结构的详细情况，读者应参考 Roualt 等(1970)。Ru_7B_3 的结构示于图 1-17。

CrB——正交，s.g. *Cmcm*，No. 63，$a=2.969$，$b=7.858$，$c=2.932$Å。Cr 在 4(*c*)：±(0 y ¼，½ ½$+y$ ¼)，其中 $y=0.146$；B 在 4(*c*)：$y=0.440$(Kiessling，1949)。

• p. 18 •

在 FeB 中出现 AlB_2 型棒(图 1-16)。相同的棒出现在 CrB 结构(图 1-18)中，但现在它们连接(共享三棱柱间的三角形面)成 AlB_2 型"墙"(比较图 1-6)。这些墙边靠边堆积，似乎是不接触的：事实上它们由墙中(B)Cr_6 棱柱"帽盖"的 Cr 原子和邻墙相接。有许多同结构金属硼化物、铝化物、硅化物和锗化物(以及金属间物)的例子：Villars 和 Calvert(1985)举出 165 例。

有许多具有化学计量 MX 的三棱柱结构类型；甚至较多是基于同种结构单元但不同化学计量。例如，Ta_3B_4 相似于 CrB，但"墙"是双倍厚度；V_5B_6 由交替的 CrB 和 Ta_3B_4 型墙组成，也就是 $2VB\cdot V_3B_4=V_5B_6$；β-MoB 是 CrB 型，但在 α-MoB 中交替的墙旋转 90°；等

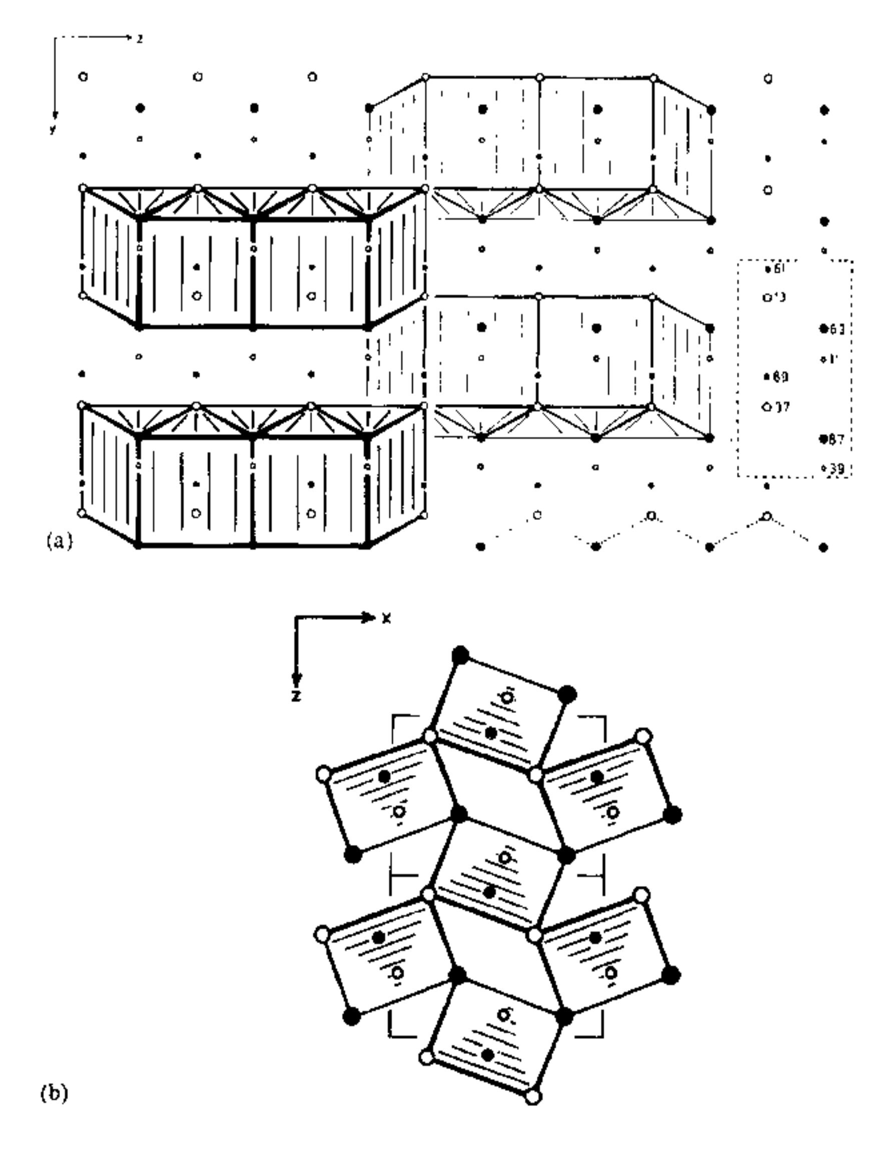


图 1-16　投影在(a)$(100)_{Pbnm}\equiv(001)_{Pnma}$，(b)$(001)_{Pbnm}\equiv(010)_{Pnma}$上的 FeB 结构。(B)Fe 三棱柱片(仅画出一半棱柱)和前面两图相像，但现在它们共享("正方形")面形成 AlB_2 型棒(1.2.5 节)[如果不顾(b)中三棱柱内的空心圈或实心圈，则此图和图 1-11,1-15 中单层三棱柱完全相同]

等。有很多可能性[更多例子在别处提到，较详细讨论在(Hyde 和 Andersson,1989)。]

几乎每种情况都有许多同结构化合物(Villars 和 Calvert,1985)。

这些结构的最后几个(FeB,CrB,Ta_3B_4,V_2B_6,α MoB;M/X 比不很高)，三棱柱间共面意味着 X 原子靠得相当近；事实上近到必须是 X－X 键：在 FeB 和 CrB 中 B_∞的之字形排，在 Ta_3B_4 中的共边六边形$(B_6)_\infty$等(参看 AlB_2，1.2.5 节)。因此，从某种意义上来说，这些又是天然的"复合材料"，具有 M 排列中的 M－M 键，X 排列中的 X－X 键和两种穿插排列中的 M－X 键。

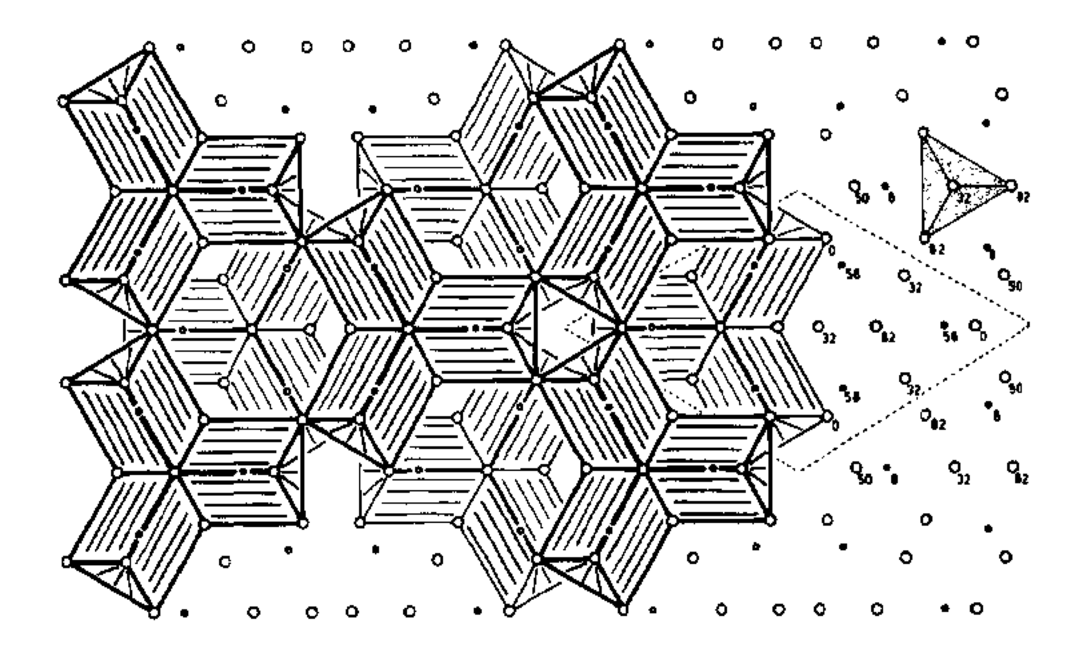


图 1-17　六方单胞投影在(0001)上的 Ru_7B_3 结构;Ru 原子(较大圆)形成三棱柱,B 原子在其中心。它可以描述为环状孪晶 Fe_3C 型(在[0 0 z]有空的共面 Ru_6 八面体柱,和在±[⅓ ⅔ z]有共角 Ru_5 三角双锥=共面 Ru_4 四面体对的柱。这两种形状是六方密堆积的特征

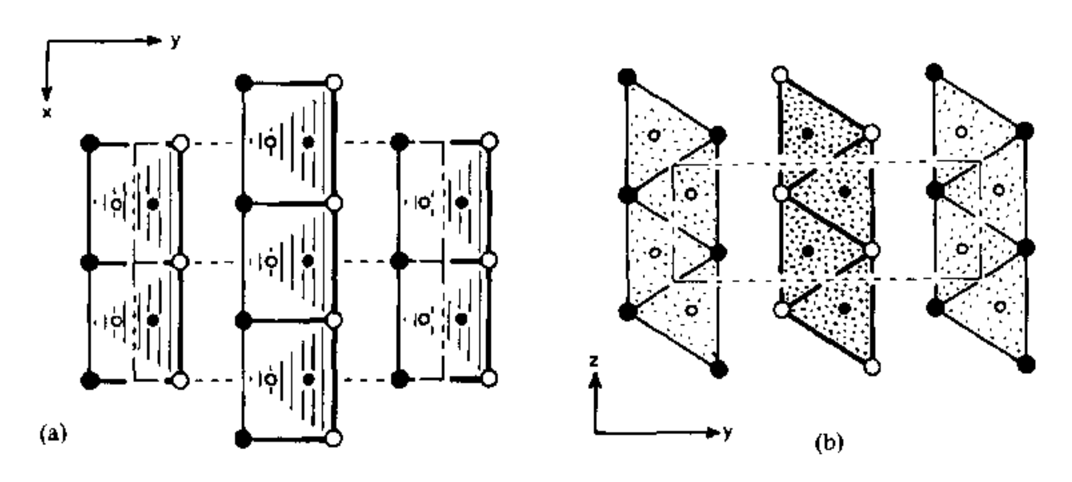


图 1-18　正交晶胞投影在(a)(100),(b)(001)上的 CrB 结构。(B)Cr_6 棱柱共享"正方形"面(如在 FeB 中那样,见图 1-16),但现在也共享三角形面

1.3.5　$H1_1$,尖晶石,$MgAl_2O_4$(cF56)

立方,s.g. $Fd3m$,No. 227,$Z=8$,$a=8.080$Å(原点在$\bar{3}m$)。原子在 0 0 0,0 ½ ½,½ 0 ½,½ ½ 0)+Mg 在 8(a):±(⅛ ⅛ ⅛);Al 在 16(d):½ ½ ½,½ ¼ ¼,¼ ½ ¼,¼ ¼ ½;O 在 32(e):±(xxx,x ¼$-x$ ¼$-x$,¼$-x$ x ¼$-x$,¼$-x$ ¼$-x$ x),其中 $x=0.262$。

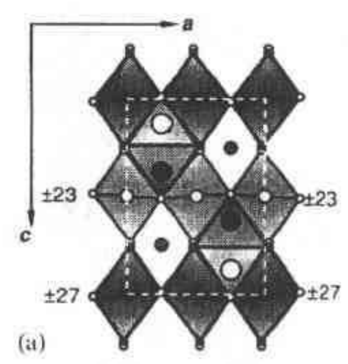
· p. 19 ·

这种熟知的结构通常描述为"立方密堆积"氧加上 Al 占据一半的八面体间隙和 Mg 占据⅛的四面体间隙。事实上,阴离子排列是理想情况(应有 $x=¼$)的畸变。结构图通常

投影到一个立方体面上，但这使“看到”它十分困难，因为多面体四层深重复。但是，对于一个面心立方单胞结构，总有一个较小的一半体积的体心四方单胞（用矩阵½ ½ 0/−½ ½ 0/001 和立方单胞相关）。后者有仅重复两个多面体深的方便投影轴[010]（或等效的[100]；这用来描绘图 1-19(a)中的结构[11]。

尖晶石结构由共边的八面体棒组成：平行于 $\boldsymbol{a}_t$ 的这些八面体画在图中；等效平行于 $\boldsymbol{b}_t$ 的那些不在图中，但作为 Al 原子在其中心的两通道出现在图中。邻近棒中的八面体进一步共边相连产生笼，在笼中孤立的{Mg}O_4 四面体和{Al}O_6 八面体共角而被固定。

• p. 20 •



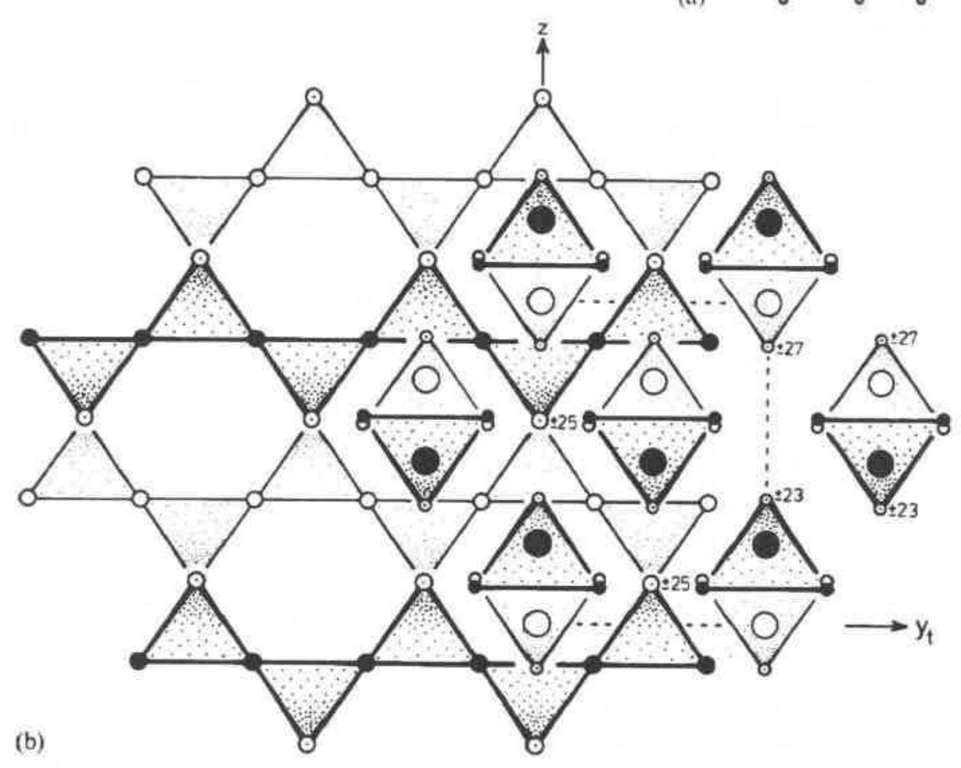


图 1-19 (a) 四方单胞投影在(010)上的尖晶石 $MgAl_2O_4$ 的结构。最大圆表示 Mg，最小圆是 O，中间大小是 Al；空心圈在 $y/b=0$，实心圈在 $y/b=½$，阴影下的在 $y/b=\pm¼$。某些氧有高度（接近于但不等于±¼）用 $b/100$ 单位表示。恰好画在一个（四方）单胞上面，并画作虚白线。(b) 在相似投影下尖晶石的另一种描述：{Mg}O_4 四面体在（空的）截短四面体 Al_{12} 中。后者未画出，但由共角 Al_4 四面体（画在图上，也是空的）的似 C9 排列确定（Al_4 排列和图 1-36 底部透视图所示相同，1.6.1 节）

另一种结构描述（O'Keeffe 和 Hyde，1985）指明，所有阳离子是在特定位置（固定参数），并且生成和 $MgCu_2$ 合金（C15 型）中 $MgCu_2$ 排列相同的 $MgAl_2$ 排列；所有氧在{O}$MgAl_3$ 四面体中。这仍是一种在图中不易“看见”的结构，因为在 C15 中的配位多面体是{Mg}Al_{12}截头四面体。

结构也可以描述为 C15 型，而 Al 在 Cu 位置，{Mg}O_4 四面体在 Mg 位置；这种图（完

全结构)给出在图 1-19(b)。它表明{Mg}O_4 四面体在空的、角连接 Al_4 四面体似 C9 排列的通道中(似 C9 排列的间隙是 Al_{12}截头四面体)。

• p. 21 •

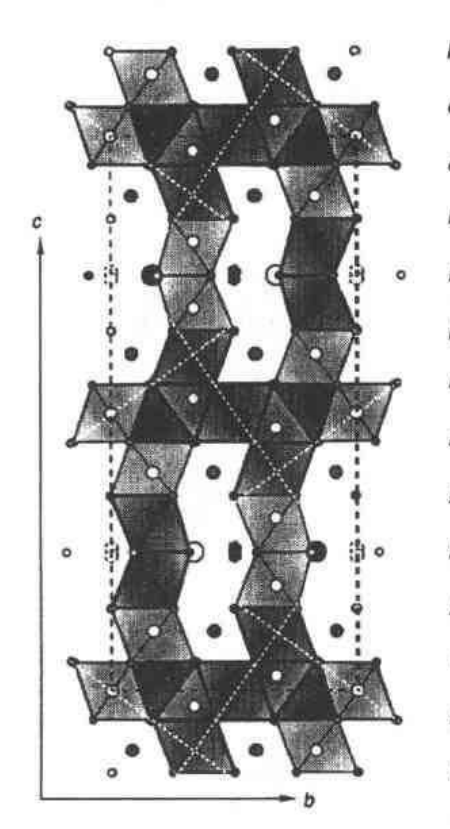


图 1-20 投影在正六方晶胞的(100)=六方晶胞的(11$\bar{2}$0)上的类磁铅石 M-$BaFe_{12}O_{19}$的结构。最大圆是 Ba,最小圆是 O,中间大小是 Fe;空心圈在 $y/a_{oh}=0$,实心圈在 $y/a_{oh}=½$,阴影下的在 $y/a_{oh}=\pm¼$。用虚黑线画出单胞。尖晶石四方单胞部分[比较图 1-19(a)]用虚白线描绘。氧(和 BaO_3)的(0001)层标 *h* 或 *c*,取决于它们和邻层的关系是六方密堆积或立方密堆积

Fe(2)位置(虚圆)在近间距对,是一半占据的;因而 Fe(2)在氧的三方双锥中是偏心的,但未画出键或配位多面体。Fe(1)、(Fe)(3)和 Fe(5)在尖晶石层的八面体配位,Fe(4)在插入层(形成共面对)的八面体中。除某些{Fe(5)}O_6 八面体外(比较图 1-19,尖晶石),画出这些八面体,Ba 在"孪生立方八面体"中(未画多面体或键)

1.3.6 相近于磁铅矿($PbO \cdot 6Fe_2O_3$)型的六方钡铁氧体结构(hP66)

$BaFe_{12}O_{19}$——六方,s.g. $P6_3/mmc$,No. 194,$Z=2$;$a=5.893$,$c=23.194$Å。Ba 在 2(c):±(⅓ ⅔ ¼);Fe(1)在 2(a):000,0 0 ½;Fe(2)在 4(e):±(00z,0 0 ½+z),其中 $z=0.2567$(一半占据);Fe(3)在 4(f):±(⅓ ⅔ z,⅓ ⅔ ½$-z$),其中 $z=-0.0272$;Fe(4)在 4(f):用 $z=-0.1902$;Fe(5)在 12(k):±($x\ 2x\ z$,$2\bar{x}\ \bar{x}\ z$,$x\ \bar{x}\ z$,$\bar{x}\ 2\bar{x}$ ½$+z$,$2x\ x$ ½$+z$,$\bar{x}x$ ½$+z$),其中 $x=0.1687$,$z=0.1083$;O(1)在 4(e):用 $z=0.1501$;O(2)在 4(f):用 $z=0.0546$;O(3)在 6(h):±($x\ 2x$ ¼,$2x\ x$ ¾,$x\ \bar{x}$ ¼),其中 $x=0.816$;O(4)在 12(k):用 $x=0.8447$,$z=0.0522$;O(5)在 12(k):用 $x=0.4967$,$z=0.1495$(Townes 等,1967)。

• p. 22 •

这种铁磁性物质部分基于尖晶石的 10 层结构,其中 Fe 在八面体和四面体位置,结构示于图 1-20。这是 O 加 Ba 原子的构型排列,3^6 层是四个 O_4 和一个 BaO_3(也就是 Ba 在"一个 O 位置")交替。堆积次序是复杂的:$(h_3c_2)_2$。尖晶石部分是三层多面体厚(四层 O:*hcch*),平行于尖晶石立方单胞——$Fe_{14}^{oct}Fe_4^{tet}O_{24}$的(111)的一个无限片。它和两层厚六方密堆积片[3 层(Ba)O:…*hhh*…]交替,后者在镜面处含有三方双锥配位 Fe({Fe}O_5)和"孪生立方八面体"配位 Ba({Ba}O_{12})——$Ba_2Fe_4^{oct}Fe_2^{tbp}O_{14}$。[注:Fe 有三种不同配位:{Fe}$O_4$ 四面体,{Fe}O_5 三方双锥[12]和{Fe}O_6 八面体]。

这种 10 层构型结构理想的 $c/a=10\times\sqrt{2/3}/\sqrt{3}=4.714(a=\sqrt{3}\times a_{h.c.p.})$;对照实际的 $c/a=3.936=0.835\times$理想的。也就是 c 轴稍微缩短——从图 1-20 中一些八面体的形状显而易见。

这种物质恰是 3 原型为基的一大族结构之一:

S = 尖晶石型磁铁矿,Fe_3O_4;结构单位 = $Me_2Fe_4O_8$;

$M = BaFe_{12}O_{19}$；

$Y = Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$。

每两种类型的层可以共生产生亚族，两种主要亚族是：

(i) SM_n，已知包括 $n=0$ 至∞在内的 5 个成员；第一个是磁铁矿(尖晶石型 Fe_3O_4)而最后一个是 M 本身。其它成员包括($n-2$，Me－Fe)$BaFe_{18}O_{27}$，它有较厚的尖晶石片，是$(h_3c_4)_2$ 代替了$(h_3c_2)_2$(Braun，1952)。

· p. 23 ·

(ii) M_nY_m，很大一族，某些成员有很长 c 轴，例如，$M_4Y_{33} = MY_6MY_{10}MY_7MY_{10} = Ba_{70}Me_{66}Fe_{444}O_{802}$，具有 $c=1577$ Å (Kohn 和 Eckart，1956a，b；van Landuyt 等，1974)。

1.3.7 β-氧化铝(hP58)

$Na_2O \cdot 11Al_2O_3$——六方，s. g. $P6_3/mmc$，No. 194，$Z=1$；$a=5.596_2$，$c=22.52_6$ Å。Na 在 2(d)：±(⅓ ⅔ ¾)；Al(1)在 2(a)：000，0 0 ½；Al(2)在 4(f)：±(⅓ ⅔z，⅓ ⅔ ½$-z$)，其中 $z=0.0248$；Al(3)在 4(f)：用 $z=0.1753$；Al(4)在 12(k)：±(x 2x z，2$\bar{x}$ $\bar{x}z$，x $\bar{x}z$，$\bar{x}$2$\bar{x}$½+z，2x x ½+z，$\bar{x}$ x ½+z)，其中 $x=0.1665$，$z=0.6060$；O(1)在 2(c)：±(⅓ ⅔ ¼)；O(2)在 4(e)：±(0 0 z，0 0 ½$-z$)，其中 $z=0.1421$；O(3)在 4(f)：用 $z=0.5540$；O(4)在 12(k)：用 $x=0.1624$，$z=0.0496$；O(5)在 12(k)：用 $x=0.5016$，$z=0.1464$ (Flesche，1968)。

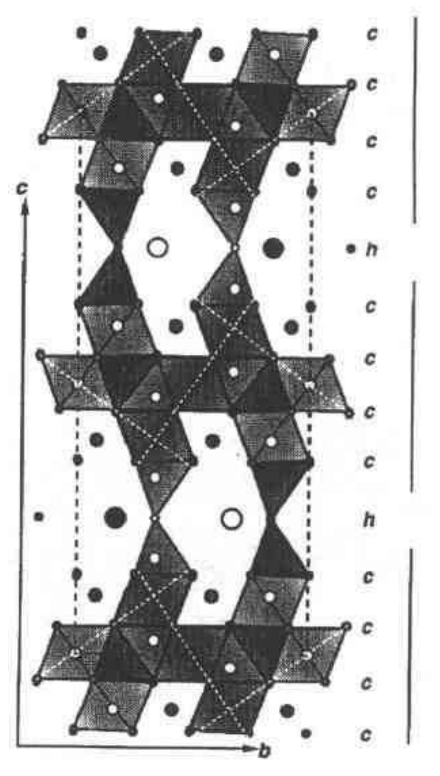


图 1-21 投影在正六方晶胞(100)[=六方晶胞(11$\bar{2}$0)]的β-氧化铝，$Na_2Al_{22}O_{34}$的结构。大圆是 Na，小圆是 O，中间大小是 Al；空心圈在 $x/a=0$，实心圈在 $x/a=½$，阴影下的在 $x/a≈±¼$。用虚黑线画出单胞。平行于(0001)的 Na_2O_2 层标以 h(它们在六方密堆积中对邻近 O 层的关系是 6^3/不完全 3^6)；O_4 层是 c 型

在右边的垂直线表示尖晶石型层的厚度。这些如图 1-19(a)所画：不画出平行于投影轴的共边 {Al}O_6 八面体棒。虚白线画出尖晶石四方单胞的部分(又如图 1-19)。Na 原子是 9 配位(一个高大的三帽三棱柱)——未画出

这种结构也是基于(0001)面反映的孪生尖晶石，见图 1-21；事实上，大多数结构是尖晶石型。因为它也是氧 10 层结构的构型，但有双倍 a 轴，理想的 $c/a = \sqrt{2/3} \times 10/2 = 4.083$，和观察值 4.025 可比较，也就是理论值的 98.6%，因而相当接近于理论值。给出的结构解释可能是有些理想化的——有些怀疑 h 层中 Na 和 O 位置的占有率。这和 Na 的快迁移率[在(0001)面中]和快交换能力有关：它是一个固体电解质。已报道每单胞有>2Na 原子(例如，Peters 等，1971)。

相关结构：β′-氧化铝，"$M_2O \cdot 7.22Al_2O_3$"；β″-氧化铝，"$M_2O \cdot 5.34Al_2O_3$"(M=Na，K)；β‴，"$Na_2O \cdot 4MgO \cdot 15Al_2O_3$"等(Yamaguchi 和 Suzuki，1968；Bettmann 和 Terner，1971)。

1.3.8 $H1_3/S1_3$,β-Si_3N_4和β'-Sialons(hP14)

β-Si_3N_4——六方,s.g. $P6_3/m$,No.176,$Z=2$;$a=7.6018$,$c=2.9066$Å。Si在6(*h*):±($x\ y\ \frac{1}{4}$;$\bar{y}\ x-y\ \frac{1}{4}$;$y-x\ \bar{x}\ \frac{1}{4}$),其中$x=0.1773$,$y=0.7677$;N(1)在2(*c*):±($\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{4}$);N(2)在6(*h*):$x=0.3337$,$y=0.0323$(Billy等,1983)。

·p.24·

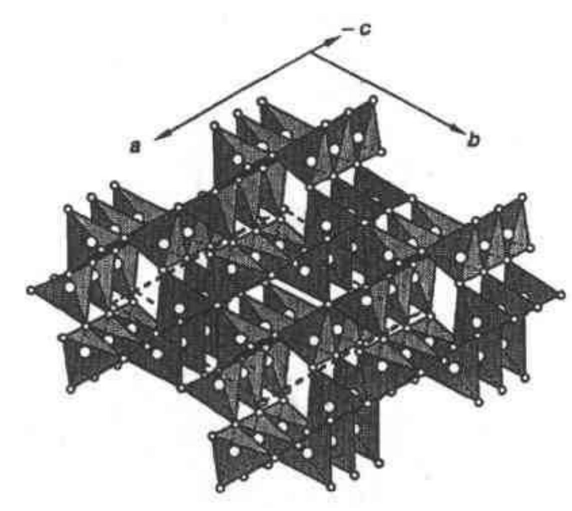


图1-22 β-Si_3N_4六方结构的倾斜投影,近似在(0001)面上。大圆是Si,小圆是N;画出单胞

这是氮化硅两种较对称的多晶型。图1-22表示它由{Si}N_4四面体以角相连而成:每个四面体和邻近两个四面体共角,所以N原子是3配位,也就是$^{IV}Si_3^{III}N_4$[硅铍石,$BeSi_2O_4$是它的超结构,具有(有序的)Be_2Si在Si_3位置和O在N位置]。

"β'-sialons"和β-Si_3N_4同结构,而电偶$(Al^{3+}O^{2-})^+$取代某些$(Si^{4+}N^{3-})^+$位置。固溶体区异常宽(1750℃时0%－70%;1450℃时~33%),理由无疑是键长的相似性——理想值是l(Si－N)=1.77Å和l(Al－O)=1.76Å,键价分别是4/4和3/4,也就是1.00和0.75(Jack,1978)[Jack也指出,就相反理由而言,这个四元系统的固熔体区在另一方向——沿AlN－SiO_2连线,是很窄的。对于相同键价,理想键长现在是很不同的:l(Si－O)=1.62Å和L(Al－N)=1.90Å]。

1.3.9 其它(AlN-相关的)Sialon

在β'-sialons和AlN间的组成有一结构族;也有四面体配位{M}X_4,但现在基于阳离子构型排列("密堆积"):它们的一般式是M_nX_{n+1},其中n是整数$4\leqslant n\leqslant 9$(Jack,1978)。它们基于AlN(B_4,纤锌矿型,六方,图1-23)的结构是菱方(R)或六方(H)。如SiC多型体那样,对于一个在重复单位中用m(0001)($=3^6$)层的六方晶胞,m(R)$=3p$和m(H)$=2p$(后者优先;p是整数),例如8H,15R,而不是12H(最后这些符号和多型体的Ramsdell符号相同)。表1-2列出化学计量、单胞参数和符号。

·p.25·

注意到随着AlN含量减少至小量,则a减小(4.0%),c/m增加(15%),因面ρ-也增加。a减小显然反映出Si－N和Al－N键长之差。c/m增加有各种原因:沿表往下,化学计量比(R)增加意味着在阳离子构型排列中四面体间隙占有率增加。在AlN中仅一半有效四面体位置被占据,被充填位置排列成{X}M_4四面体仅共享有角(图1－23)。填充较多四面体位置意味着现在也必须共享

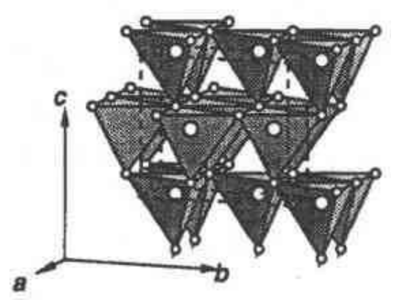


图1-23 B4-,纤锌矿型AlN的结构近似在正六方晶胞(100)面(已画出)[等效于六方晶胞(11$\bar{2}$0)面]上的倾斜投影

表 1-2 AlN 相关 Sialon

化学计量		符号	单胞轴(Å)		平均层间距(Å)	比 $\rho=(c/a)/$
组成	$R=X/M$		a	c	(c/m)	$(m\sqrt{2/3})$
AlN=						
$Si_3N_4\cdot\infty AlN$	1/1	2H	3.114	4.986	2.49	0.98
$Si_3N_4\cdot 6AlN$	10/9	2H	3.079	5.30	2.65	1.05
$Si_3N_4\cdot 6AlN$	10/9	27R	3.059	71.98	2.67	1.07
$Si_3N_4\cdot 4AlN$	8/7	21R	3.048	57.19	2.72	1.09
$Si_3N_4\cdot 3AlN$	7/6	12H	3.029	32.91	2.74	1.11
$Si_3N_4\cdot 2AlN$	5/6	15R	3.010	41.81	2.79	1.13
$Si_3N_4\cdot 1AlN$	5/4	8H	2.988	23.02	2.88	1.18

一些边[13],但这被限制于最小层数(完全有序结构中均匀间隔)- —其中所有四面体位置被占据。这些完全填充层的比例很清楚是 $1/n$,它们的化学计量是 MX_2。因此,晶体总化学计量是 $(n-1)MX\cdot MX_2=M_nX_{n+1}$,如较早所述。$MX_2$ 层是 Cl,萤石型(参看 1.2.2 节),所以 Sialon 结构是 C1+B4 型基层的有序共生。

在 $AlN+Al_4C_3$ 系统中情况相似,但现在是阴离子构型(不是阳离子),阳离子占据它们之间的四面体(Jeffrey 和 Wu,1963;1966)。

1.3.10 $H5_7$,磷灰石型稀土氮化物碳化物(hP42);$D8_8$,Mn_5Si_3 型(hP16)

即使磷灰石结构相当复杂而很难鉴别,却仍为众人所熟悉。磷灰石是一种矿物(骨和牙的的组分),$Ca_5(PO_4)_3\cdot X$ 对于羟基-,氟-,氯-磷灰石等,其中 X=OH,F,Cl 等。虽然有时稍作畸变,其空间群对称性通常是 $P6_3/m$。

就陶瓷的背景而言它是很重要的,因为同结构材料出现在 sialon 相关系统中(Jack,1978):它们是 $Ln_5(SiO_4)_3\cdot N$,其中 Ln=任何稀土(或 Y)(在系统中也有其它硅酸盐类似物,参看 Jack,在上述引文中)。虽有少数例外,大多数这样的"N-磷灰石"仅用 X 射线粉末衍射就能鉴定和表征;用这种方式写分子式是期望 N 在单一位置(0 0 z)。但实际似乎不是这样:在这些化合物中实在甚至连空间群也比 $P6_3/m$ 有稍低的对称性(没有镜面,但"恰好"没有)。一个例子 —用单晶 X 射线衍射说明如下:

$Sm_5Si_3O_{12}N$— 六方,s.g. $P6_3$,No. 173,$Z=2$;$a=9.517$,$c=6.981$ Å。Sm(1)在 6(c):$x\ y\ z,\bar{y}\ x-y\ z,y-x\ \bar{x}\ z,\bar{x}\ \bar{y}\ \frac{1}{2}+z,y\ y-x\ \frac{1}{2}+z,x-y\ x\ \frac{1}{2}+z$,其中 $x=0.2411$,$y=0.0089$,$z=0.0030$;Sm(2)在 2(b):$\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ z,\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2}+z$,其中 $z=0.250$;Sm(3)在 2(b):$z=0.7501$;Si 在 6(c):$x=0.3998$,$y=0.0278$,$z=0.4953$;O(1)在 2(a):$00z$,$0\ 0\ \frac{1}{2}+z$,其中 $z=-0.023$;O(2)在 6(c):$x=0.601$,$y=0.128$,$z=0.486$;O(3)在 6(c):用 $x=0.247$,$y=0.329$,$z=0.184$;O(4)在 6(c):$x=0.358$,$y=0.101$,$z=0.308$;$(O_{0.5}N_{0.5})$在 6(c):$x=-0.168$,$y=0.513$,$z=0.001$(Gaude′ 等,1975)。

· p.26 ·

尽管从键价和的计算值,也就是每个原子的表观价,来解释结构似乎有些不完善:在阴离子位置间可能较普遍存在 O/N 无序[Jack(1978)把钇的"N-磷灰石"相表示为 $Y_5[Si(O,N)_4]_3(O,N)$]。但在 O,N 占有率方面的一些错误较原子参数方面为多。

图 1-24 的结构特别不易用惯常词语描绘(参看 Wells,1984)。为避免混乱,我们在这个图中仅对三个阳离子之一画出配位阴离子多面体:Sm(1)在不规则单帽八面体($C.N.=7$)中心。Sm(2)和 Sm(3)按 s.g. $P6_3/m$ 等效对称,并几乎符合 $P6_3$,所以我们不必区分它们:由此两者在近于三棱柱

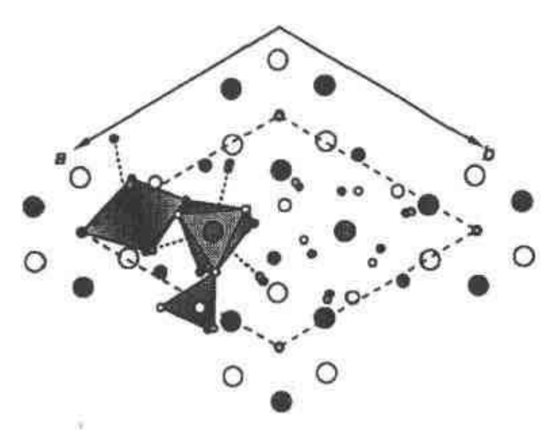
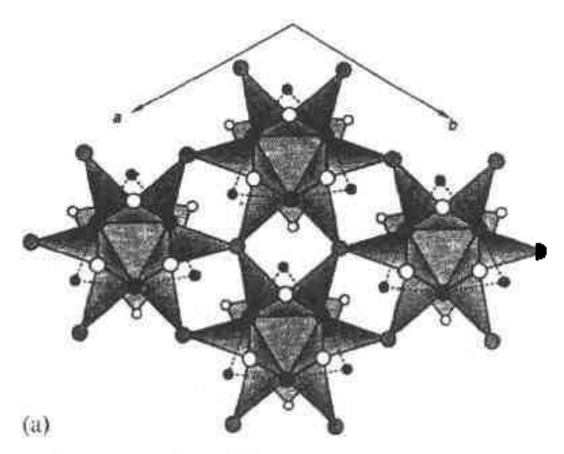


图 1-24 投影在(0001)上的 $Sm_5Si_3O_{12}N$ 的结构。大圆是 Sm,中间大小是 Si;空心圈在 $z/c\approx0$。实心圈在 $z/c\approx½$,阴影下的在 $z/c\approx\pm¼$。最小的圆是阴离子:深圈在 $z/c\approx0$ 和½,空心圈在 $z/c\approx0$,实心圈在 $z/c\approx½$,淡阴影下的在 $z/c=0.18$ 和 0.31(也就是¼±0.06_7),深阴影下的在 $z/c=0.68$ 和 0.81(也就是¾+0.06_7)。{Sm(1)}X_7 单帽八面体,{Sm(2,3)}X_9 三帽"三棱柱"和{Si}X_4 四面体各画出一个

的三帽图形中心,但稍向反棱柱(八面体)($C.N.=6+3$)歪扭;Si 在相当规则的四面体角[∠(XSiX)=100°至 114°]的中心。阴离子排列清楚地远离规则,因而我们转向阳离子排列。

·p.27·

阳离子排列表示在图 1-25(a)中,虽然它仍不简单,但确有相当规则的优点:而且所有这些稀土氮化物-磷灰石的 Ln_5Si_3 部分是 $D8_8$(有时称为 $D8_b$)结构的轻微畸变-- Mn_5Si_3 型。此外,相应(没有阴离子,稀土硅化物)Ln_5Si_3 都有 Mn_5Si_3 结构:Sm_5Si_3 结构示于图 1-25(b)中[14]。因此,N-磷灰石 $Ln_5Si_3O_{12}N$ 的结构显然可以描述为"阴离子填满的 Ln_5Si_3"[15]。图 1-26 即以此表示钐 N-磷灰石:从五个结晶学可区分的阴离子之一到它们周围的阳离子画键(图的左中部)。除"唯一阴离子"(在 0 0 z)外,所有阴离子都在四面体{X}Sm_3Si 中;3-配位{O(1)}Sm_3 是例外(根据上面结晶数据,最后键角∠(SmXSm)=119.4°):几乎不可思



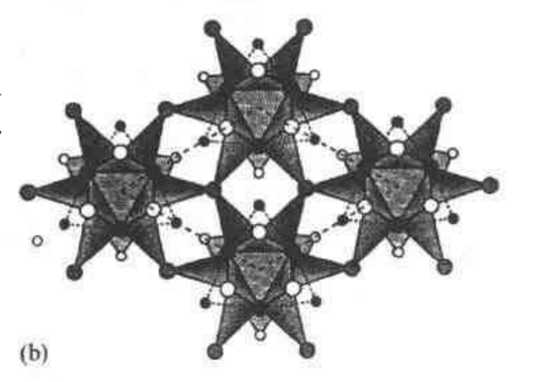


图 1-25 (a)图 1-24 结构的 Sm_5Si_3(仅阳离子)部分。在原点有共面 Sm(1)$_6$ 八面体柱(如在六方密堆积中)。盖在每条边上有:平行于(0001)面通过 Si 原子(形成 Sm_2Si 三角形——阴影下的在 $z/c=0$,虚线仅在 $z/c=½$);不平行于(0001)面通过 Sm(2,3)原子在 $z/c=\pm¼$[形成 Sm(1)$_2$Sm(2,3)三角形]。装饰柱由三柱共有的每个 Sm(2,3)原子连成一体。(b) 投影在(0001)上的 Sm_5Si_3 结构;符号如图 1-24 和 1-25(a)中(除原子高度确切是 0,½,±¼,代替近似值外;但是差别是很小的,<c/100,而且大多数非常小)[注:除了尺寸变化外,(a)和(b)是相同的]

议的是这不是 120°{因此 z[Sm(1)]=z[O(1)]}。{X}Sm_3Si 四面体是不规则的；也不要期望它们是：Si—O 键比 Sm—O 键短许多[l(Si—O)=1.62—1.67 Å 和 l(Sm—O)=2.39～2.93 Å 相比较]和非键距离 d(Si—Sm)<d(Sm—Sm)。

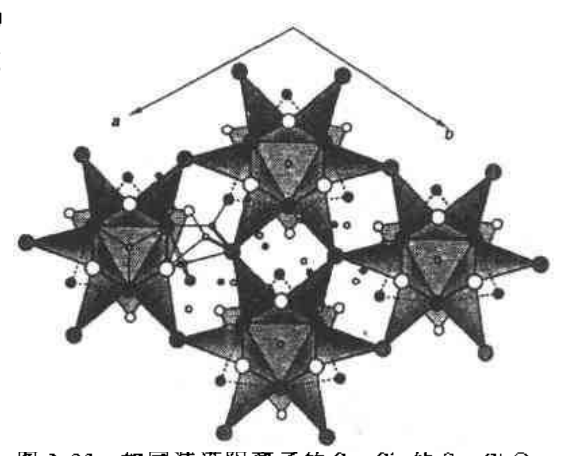


图 1-26　如同装满阴离子的 Sm_5Si_3 的 $Sm_5Si_3O_{12}N$ 结构；符号同前。画出四套{X}Sm_3Si 四面体键，和在 10z 的{X}Sm_3 三角形中的这些(在左边，省略一个 Sm_3"帽盖"三角形，所以可以较清楚地看到键)

1.4　高温超导体

1970 年代以前就已知氧化物超导体，但它们的 T_c 和 A15/Cr_3Si 型结构(图 1-27)合金相比则较低，Nb_3Ge 有最高T_c 为 23.2K[16]。

Cr_3Si——立方，s.g. $Pm3n$，No. 223，Z=2；a=4.556 Å。Si 在 2(a)：000，½ ½ ½；Cr 在 6(c)：±(¼ 0 ½，½ ¼ 0，0 ½ ¼)。

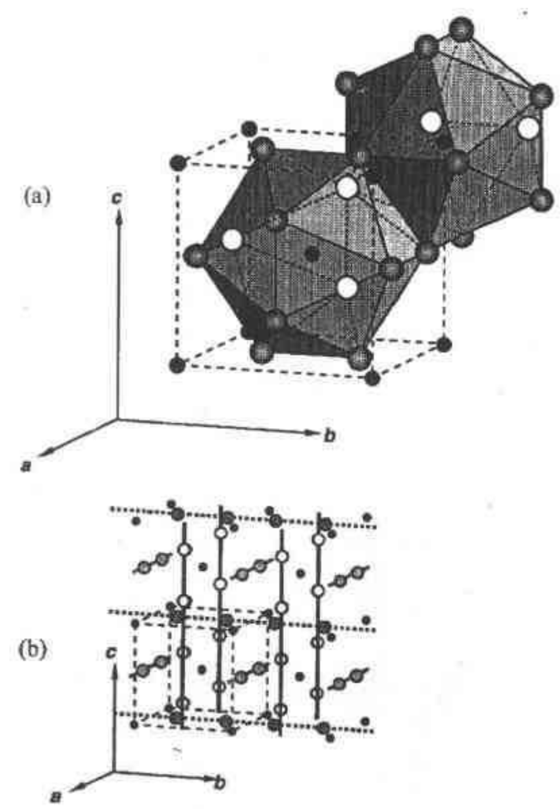


图 1-27　(a) Cr_3Si 的 A15 结构。大圆是 Cr，小圆是 Si，后者成体心立方排列。画出两个{Si}Cr_{12}配位多面体：它们是稍变形的规则二十面体(事实上，它们的顶点在一个完全规则的截头立方体上交替)。(b) Cr_3Si 的 1×2×2 单胞；这里结构画作等距离 Cr 原子无限直线棒的原始立方堆积，Si 原子在间隙中

然后发现两种 T_c≈12K 的氧化物：$H1_1$，尖晶石结构(图 1-19)$Li_{1-x}Ti_{2+x}O_4$，其中 x≈0.2(Johnson 等，1973)和稍变形的 $E2_1$(立方)钙钛矿结构(图 1-13)$Ba(Pb_{1-x}Bi_x)O_3$，其中 x≈0.27(Sleight 等，1975)。后者若用 K 取代 Ba，则 T_c 能升至 30K(Cava 等，1988)。

但自从 Bednorz 和 Müller(1986)研究钙钛矿和钙钛矿相关结构的三元(和较高)铜氧化物，近代发展已把 T_c 最大值提高到 100K 以上[17]。正如我们将在下面所见那样，新材料结构中的共有成分似乎是角连接的{Cu}O_n多面体二维片。

当然，任何金属氧化物的化学计量原则上取决于室温条件——例如，尤其在 MO_x中的 x 是随温度和氧分压变化的。实际上变化可以小得很，但在这些超导体情况下，变化——即使很小——对 T_c 的影响仍是相当大，而不是最小的[18]。

· p. 28 ·

1.4.1　"1∶2∶3"化合物 $Ln_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ [Ln=Y 或稀土]

$YBa_2Cu_3O_7$——正交，s.g. $Pmmm$，

No. 47, $Z=1$; $a=3.8240(2)$, $b=3.8879(2)$, $c=11.6901(8)=3\times3.8967$Å。Y 在 1(*h*)：½ ½ ½；Ba 在 2(*t*)：±(½ ½ 0.1854)；Cu(1)在 1(*a*)：000；Cu(2)在 2(*q*)：±(000.3557)；O(1)在 1(*e*)：0 ½ 0；O(2)在 2(*S*)：±(½ 00.3775)；O(3)在 2(*r*)：±(0 ½ 0.3786)；O(4)在 2(*q*)：±(000.1582)(Johnston 等，1987)。

$YBa_2Cu_3O_6$——四方，s. g. *P4/mmm*, No. 123, $Z=1$; $a=b=3.8577(2)$, $c=11.8274(8)=3\times3.9427$Å。Y 在 1(*d*)：½ ½ ½；Ba 在 2(*h*)：±(½ ½ 0.1954)；Cu(1)在 1(*a*)：000；Cu(2)在 2(*g*)：±(0 0 0.3608)；[O(1)在 2(*f*)：0 ½ 0，½00，占有率≈0]；O(2)在 4(*i*)：±(0 ½ 0.3795，½ 00.3795)；O(3)在 2(*g*)：±(0 0 0.1528)(Johnston 等，1987)。

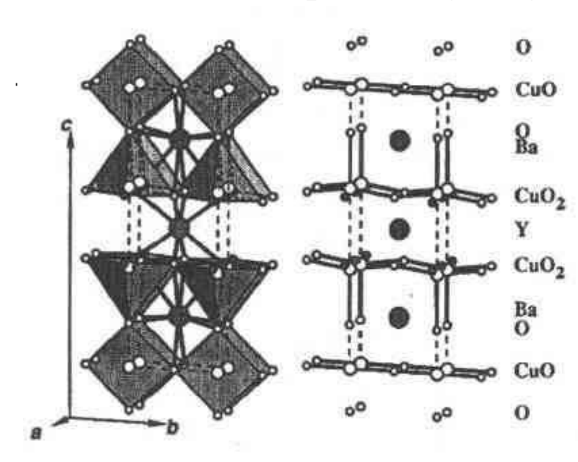


图 1-28 倾斜投影在近(100)上的 $YBa_2Cu_3O_7$ 结构。大圆是 Ba 和 Y，小圆是 O 原子；空心圈在 $x/a=0$，实心圈在 $x/a=1/2$。左边结构画作{Cu(2)}O_5 正方锥体和{Cu(1)}O_4 正方形，画出 Ba-O 键(9×)和 Y－O 键(8×)；右边仅画出某些 Cu-O 键；原子层按化学计量标出

$LnBa_2Cu_3O_{7-\delta}$是第一个 $T_c>90K$ 的化合物(Wu 等，1987)；它是 $\delta<0.5$ 时稍有正交畸变的钙钛矿 ABX_3的超结构。由于 Ln 和 Ba 在 *A* 位置有序而有三倍 *c* 轴，而从(3*x*)分子式单位失去两个 O 原子则把三个{B}X_6 八面体转变为两个{Cu}O_5方锥体(半个八面体)和一个{Cu}O_4正方形，见图 1-28[$3\times ABX_3=A_3B_3X_9\rightarrow AA'_2B_3X_9\xrightarrow{-2X}AA'_2B_3X_7$]。这化学计量意味着每个分子式单位有一个正空穴，也就是有一些 $Cu(2)^{3+}$或 O^{1-}——超导性的来源。

· p. 29 ·

这个相的氧含量与 $p(O_2)$和 *T* 有关，它甚至在低温(低到约 200℃或更低)也随这些参数的改变易在 $\delta=0$ 和 1 之间变化。因此，它易失氧形成 $YBa_2Cu_3O_6$——十分相似的结构(图 1-29)，但有稍高的对称性。现在 Cu(1)的配位数从 *C. N.* =4(正方形面，Cu^{2+}特征)降至 *C. N.* =2(线性，Cu^{1+}特征)。这是与 $Cu(2)^{2+}$和 O^{2-}一致的(也就是没有正空穴)，所以还原相是失去超导性的半导体。

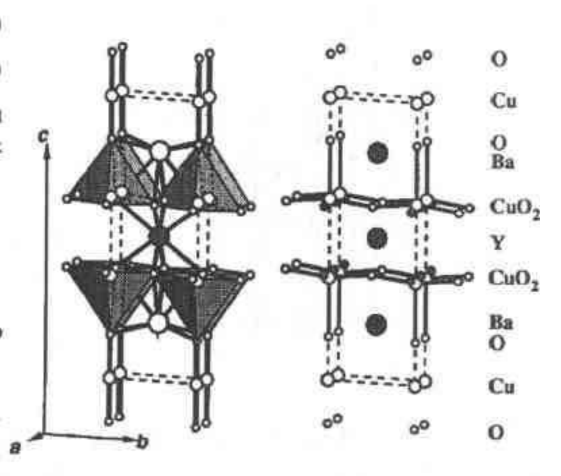


图 1-29 如图 1-28 相同投影的 $YBa_2Cu_3O_6$ 结构。左边表示{Cu(2)}O_5 锥体，O-Cu(1)-O 线性群和 La-O 及 Y-O 键；右边表示原子层。各圆表示如图 1-28 中相同的原子

1.4.2 $LnBa_2Cu_4O_8$

正交，s. g. *Ammm*(非标准，*Cmmm* 的$\bar{c}$ *b a* 的标度)，No. 65，$Z=2$。在 165K，$a=3.8399$，$b=3.8719$，$c=27.2105$Å。所有原子在(0 0 0，0 ½ ½)+Y 在 2(*c*)：½ 0 ½；Ba 在 4(*h*)：±(½ 0 *z*)，其中 $z=0.3654$；Cu(1)在 4(*g*)：±(00*z*)，其中 $z=0.2126$；Cu(2)在 4(*g*)：*z*－0.0614；O(1)在 4(*g*)：$z=0.1452$；O(2)在 4(*h*)：$z=0.0522$；O(3)在 4(*g*)：$z=$

0.4475；O(4)在 $4(g)$：$z=0.2812$(Kaldis 等,1989)。

这种物质 $T_c\approx80K$。其结构(图 1-30)和 $YBa_2Cu_3O_7$ 关系密切：不同的是前者含有双链(共边)而不是共角 $\{Cu\}O_4$ 正方形的单链。令人惊奇的是，没有报道氧含量的重大变化。

• p. 30 •

$Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$：这是前面两种超导体的层状共生：$Y_2Ba_4Cu_7O_{15}=YBa_2Cu_3O_7+YBa_2Cu_4O_8$。

1.4.3 $(La,M)_2CuO_4$ (M=Sr,Ba)

$(La,Ba)_2CuO_4$ ——正交，s.g. *Pccn*，No. 56，$Z=4$；$a=5.378$，$b=5.371$，$c=13.234$ Å。La 在 $8(e)$：$\pm(x\ y\ z, \frac{1}{2}-x\ \frac{1}{2}-y\ z, \frac{1}{2}+x\ \bar{y}\frac{1}{2}-z, \bar{x}\frac{1}{2}+y\ \frac{1}{2}-z)$，其中 $x=0.0032$，$y=0.0032$，$z=0.3610$；Cu 在 $4(a)$：$(000, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$；O(1)在 $4(d)$：$\pm(\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ z, \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}+z)$，其中 $z=0.0004$；O(2)在 $4(c)$：$\pm(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ z, \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}+z)$，其中 $z=0.0112$；O(3)在 $8(e)$：$x=0.0143$，$y=0.4872$，$z=0.3165$(Structure Reports,1987)。

这是 Bednorz 和 Müller(1986)报道的第一个新的"陶瓷"超导体。其结构示于图 1-31：除了 $\{Cu\}O_6$ 八面体(画出表征 Cu^{2+} 的两个长键和四个短键)的倾斜和明显的 Jahn-Teller 畸变外，这是熟知的结构族之一——所谓的 Ruddlesden-Popper 相(Ruddlesden

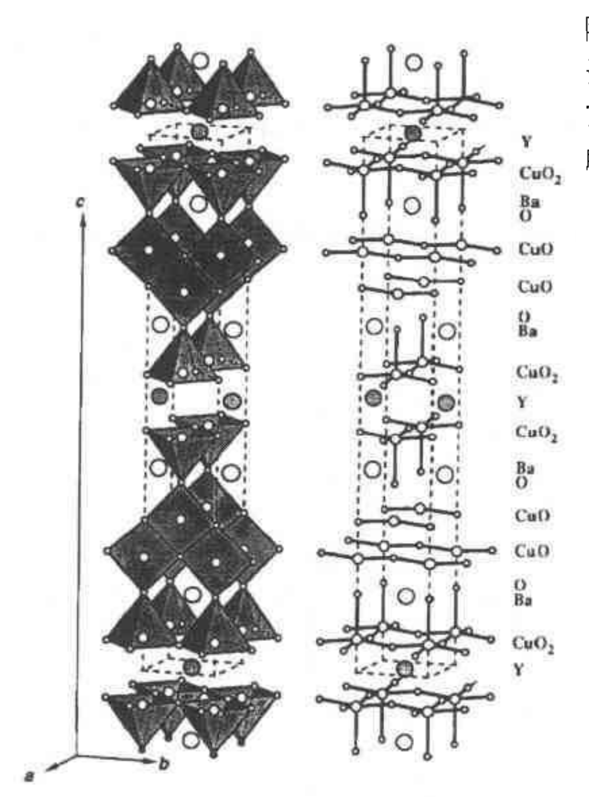


图 1-30 投影在单胞(*Ammm* 标度)的近(100)面上的 $YBa_2Cu_4O_8$ 结构。大圆是 Y(阴影)和 Ba(空心圈)，小圆是 O 和中间大小是 Cu。左边表示 $\{Cu(1)\}O_4$ 正方形和 $\{Cu(2)\}O_5$ 方锥；在右边画出一些键[Y 是键长为 2.39 Å (4×)和 2.40 Å (4×)的 8 配位，Ba 是键长从 2.74 Å −2.99 Å 的 10 配位]。平行于(001)的原子层按它们的组成标出

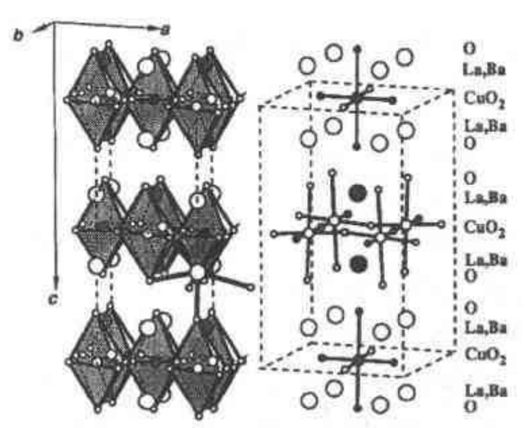


图 1-31 在左边是倾斜投影在(010)上的 $(La,Ba)_2CuO_4$ 结构。最大圆是(La,Ba)，中间大小是 Cu，最小圆是 O[金属原子(仅)在 $y/b\approx0$ 和 $y/b\approx\frac{1}{2}$，分别用空心圈或阴影区分]。画出单胞轮廓；画出 $\{Cu\}O_6$ 八面体(由 Jahn-Teller 畸变拉长)；仅对一个 La 原子(右边较低)画出 La-O 键。在右边是投影在(110)上的结构——为和有关图直接比较——键和层和以前一样表示(后者单胞是左边的 $\sqrt{2}\times\sqrt{2}\times1\times$——为了和其它氧化物超导体键图相应。同理，不画出新单胞中所有原子)

和 Popper,1958)——事实上是和 K_2NiF_4 及 Sr_2TiO_4 同结构的最简单一种。这族(Ruddlesden-Popper)通常方便地描述为 B1(NaCl)和钙钛矿型共生;各成员在 $(100)_{B1}$ 单位层(仅两原子厚)间有不同的钙钛矿层数,也就是 $AX \cdot nABX_3$。在目前的例子中,由于八面体倾斜(在相反方向交替),a 和 b 轴是 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的 $\sim\sqrt{2}$ 倍。

也已知 Ruddlesden-Popper 系列较高成员的类似物为超导体。它们的 T_c 随钙钛矿部分厚度增加而升高。

形式上假定是精确的化学计量,而且所有氧是二价,O^{2-},$(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4=(1-x)\cdot La_2CuO_4+x\cdot Ba_2CuO_4=(1-2x)\cdot La_2^{3+}Cu^{2+}O_4^{2-}+2x\cdot La^{3+}Ba^{2+}Cu^{3+}O_4^{2-}$ 也就是 Ba 取代 La 产生(或促进)某些 Cu^{2+} 氧化为 Cu^{3+}:$La^{3+}+Cu^{2+}\rightarrow Ba^{2+}+Cu^{3+}$。但是,如同 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的情况一样,现在已知这些化合物可能是非化学计量的或氧含量是可变的:能容纳少量过剩氧,甚至在纯 La_2CuO_4 中(虽然还不确知它如何或在哪里:看来在 B1 层对之间)[19]也是这样。这如用 Ba 掺杂一样有相同效应:形式上某些 Cu^{2+} 转变为 Cu^{3+}(或 O^{2-} 转变为 O^{1-}),也就是正空穴出现在导带中。

• p. 31 •

Cu^{2+} 转变为 Cu^{3+} 的后果之一是消除 Jahn-Teller 效应,这意味着 $\{Cu\}O_6$ 八面体中的顶端氧移近 Cu 原子(推测起来,其它四个氧也移动)。相信在图 1-31 中未表示的这种效应是和超导性密切相关的,在这里和在所有其它铜酸盐超导体中都是这样,也就是结构操作部分是 $\{Cu\}O_6$ 八面体(或在某些情况下是 $\{Cu\}O_5$ 方锥或半八面体)。

1.4.4 含 Tl-,Bi-或 Pb-族:(i) $M_1Ca_{n-1}M'_2Cu_nO_{2n+3}$ ($1\leqslant n\leqslant 5$,n 是整数;M=Tl,Bi,Pb;M′=Sr,Ba)

$TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$——平均对称性四方,s. g. $P4/mmm$,No. 123,$Z=1$;$a=b=3.853$,$c=15.913$Å。Tl 在 $4(l)$[20]:$\pm(x00,0x0)$,其中 $x=0.085$;Ba 在 $2(h)$:$\pm(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ z)$,其中 $z=0.1729$;Cu(1)在 $1(b)$:$00\frac{1}{2}$;Cu(2)在 $2(g)$:$\pm(00z)$,其中 $z=0.2991$;Ca 在 $2(h)$:$z=0.3953$;O(1)在 $2(e)$:$0\frac{1}{2}\ \frac{1}{2},\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$;O(2)在 $4(i)$:$\pm(0\ \frac{1}{2}\ z,\frac{1}{2}\ 0\ z)$,其中 $z=0.3019$;O(3)在 $2(g)$:$z=0.1277$;O(4)在 $1(c)$:$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$(Subramanian 等,1988)。

$Tl_1Ca_2Ba_2Cu_3O_9$ 结构示于图 1-32:它是 M=Tl,M′=Ba 家族中 $n=3$ 的成员,该族 5 成员均已知。随着 n 增加,CuO_2 面数(四配位 Cu)和图 1-32 中心的 Ca 原子层增加(每次一层),因而结构发生增量变化。相反,当 n 减小时:$n=2$ 时没有这样的 CuO_2 层,而 $n=1$ 时则 $\{Cu\}O_5$ 半八面体的两(现毗连)层已熔合成单层 $\{Cu\}O_6$ 八面体,如图 1-33 所示。在 M_2 族中,$n=1$ 的成员为 $Tl_2Ba_2CuO_6$(参看下节)。

T_c 随 n 增加直至 $n=3$ 时达最大值~125K,此后又降低。未知这族中 M=Bi 的化合物。

关于这些结构族的更多信息,请参看 Goodenough 和 Manthiram(1990 等)。

• p. 32 •

1.4.5 含 Tl-,Bi-或 Pb-族:(ii) $M_2Ca_{n-1}M'_2Cu_nO_{2n+4}$ ($1\leqslant n\leqslant 5$,n 是整数,M=Tl,Bi,Pb;M′=Sr,Ba)

$Tl_2Ba_2CuO_6$(在 293K)——正交,s. g. $Abma$(非标准,$Cmca$ 的 ***cab*** 标度)[21],No. 64,$Z=$

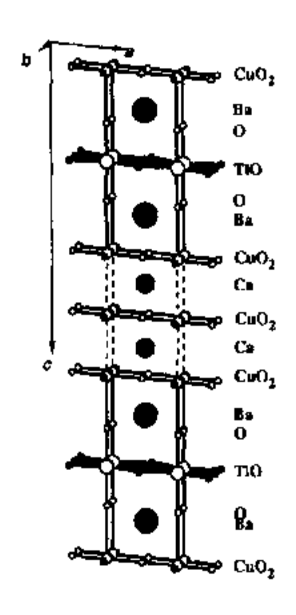


图 1-32 倾斜投影在近(010)面的 $Tl_1Ca_2Ba_2Cu_3O_9$ 结构。为了减小尺寸，圆分别代表 Ba,Ca,Tl,Cu 和 O 原子；空心圈在 y/b＝0，阴影在 y/b＝½。画出一个单胞，指明各(001)层的化学计量

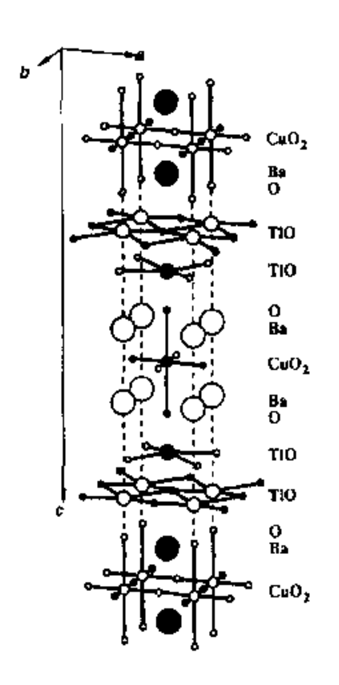


图 1-33 倾斜投影的 $Tl_2Ba_2CuO_6$ 结构；圆尺寸和图 1-32 一样(和图 1-28—1-32 进行比较)

4；a＝5.4967，b＝5.4651，c＝23.246Å。所有原子在(000，0 ½ ½)－Tl 在 8(f)：±(x 0 z，½－x ½ z)，其中 x＝0，z＝0.2018；Ba 在 8(f)：x＝0，z＝0.5822；Cu 在 4(a)：000，½ 0 ½；O(1)在 8(e)：±(¼ ¼ z，¼ ¾ z)，其中 z＝0；O(2)在 8(f)：x＝0，z＝0.1161；O(3)在 8(f)：x＝0.045，z＝0.2887(Parise 等，1988)。

以前也报道为四方，s.g. $I4/mmm$(参看上面 $TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$)，后来发现 $Tl_2Ba_2CuO_6$ 结构(n＝1)是正交。两种空间群中原子位置差别很小，而且也限制了成对出现的 TlO 层。现在看来这些层是畸变的 B1 型：在{Tl}O_6八面体中键长是 1.99，2.03，2.51，2.75(2×)和 3.00Å。这是示于图 1-33 的正交型。

已知所有 M＝Tl，M′＝Ba 的 5 个成员：T_c 随 n 增加直到 n＝3 时有最大值～125K。

在 M＝Bi，M′＝Sr 的情况下，n＝1，2 和 3 是稳定的，不像 Tl 化合物那样易开裂，推测起来是由于 BiO 层间的 Bi^{3+} 孤对电子的存在。

这两族结构图的上、下部保持不变：$M_1M_2'CuO_5$(图 1-32)和 $M_2M_2'CuO_6$(图 1-33)。而且正如以前讨论的那样，在两族结构中(1.4.4 节和 1.4.5 节)可以掺合附加氧——确切如何仍不确凿；在 Bi 情况下似乎是在 BiO 层间的空间中。相信这和通常观察到的沿 b 的长周期变化有关。当然，这使某些"$Cu^{2+}\rightarrow Cu^{3+}$"。也有猜测认为在这些结构中不是所有 Tl 位置都被占据(Tl 主要以 Tl^{3+} 存在)。另外，似乎{Cu}O_5角锥是超导性所在地。

因此，这些结构比至今我们已标明的复杂：它们是不相称地变化，在这些方面还必须完善解决。

1.5 硅线石,Al_2SiO_5(oP32);莫来石,$Al_{2+2\delta}Si_{1-2\delta}O_{5-\delta}$

这些是铝硅酸盐,是和结构密切相关的高温耐火材料。从它们的性质很难区分它们,而可能用它们的晶格参数(注,$c_{硅线石}\approx 2\times c_{莫来石}$)却最易做到这点。硅线石是一种重要的矿物,它和莫来石(虽然莫来石不是一种稀有矿物)明显复杂的关系使矿物学家长期为之忙碌。但是,莫来石结构和相关系的细节仍未完全解决。

• p. 33 •

硅线石—— 正交, s. g. *Pbnm*[22], No. 62, $Z = 4$; $a = 7.4883[7.4856]$, $b = 7.6808[7.6738]$, $c = 5.7774[5.7698]$ Å 。Al(1)在 4(*a*):0 0 0,½0 0,½ ½ 0,½ ½ ½;Al(2)在 4(*c*):±(*x y*¼,½−*x* ½+*y* ¼),其中 $x=0.1417[0.1419]$, $y=0.3449[0.3447]$;Si 在 4(*c*):$x=0.8467[0.8465]$, $y=0.6598[0.6596]$;O(1)(或 O_A)在 4(*c*):$x=0.6395[0.6401]$, $y=0.5906[0.5922]$;O(2)(或 O_B)在 4(*c*):$x=0.3569[0.3576]$, $y=0.4341[0.4352]$;O(3)(或 O_c)在 4(c):$x=0.5237[0.5247]$, $y=-0.0015[-0.0008]$;O(4)(或 O_D)在 8(*d*):±(*xyz*,½+*x* ½−*y* ½+*z*;*x y* ½−*z*;½−*x* ½+*y z*),其中 $x=0.1252[0.1248]$, $y=0.2230[0.2237]$, $z=0.5145[0.5164]$,在 25℃(Winter 和 Ghose,1979);[Burnham,1963]。

虽然硅线石是天然的,但它却是 Al_2SiO_5的高温多型体(稳定的室温变体是红柱石;蓝晶石是高压型)。其结构示于图 1-34:在投影图上看到,在单胞角和中心的共边{Al(1)}O_6八面体的[001]链连接共角{*T*}O_4四面体。在每条链中 *T*=Si 和 Al(2)严格交替。四面体链也是以仅有 Al-O-Si 桥的方式(而没有 Al-O-Al 或 Si-O-Si)角连接[通过 O(3)=O_c原子]成("弓形带")对。

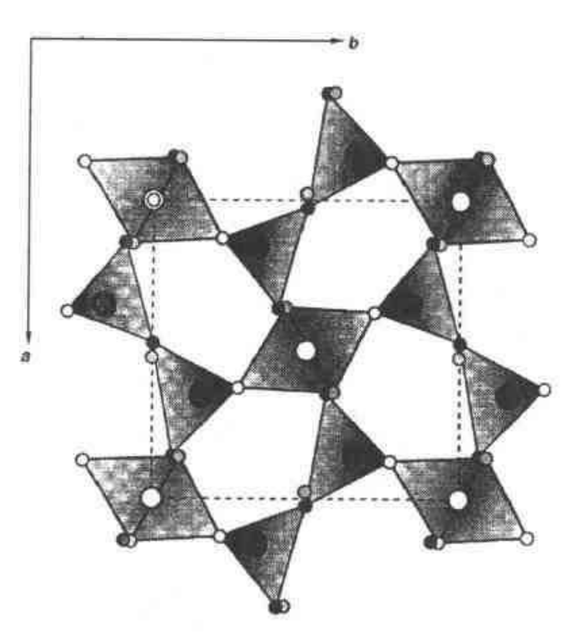


图 1-34 投影在(001)(Pbnm 标度)上的 Al_2SiO_5-硅线石结构。大圆是 Si(深圈)和 Al,空心圈在 $z/c=0$ 和½,淡阴影在¼,深阴影在¾;小圆是 O,空心圈在 0±0.01 和½±0.01,淡或深阴影分别在¼或¾。仅画出多面体的一半:它们几乎完全遮掩了另一半。O(3)=O_c 原子接近单胞边长的中点

我们顺便注意到,沿 *c* 轴的阳离子-阳离子距离通常是短的:$d[Al(1)\cdots Al(1)]=c/2=2.889$ Å, $d[Al(2)\cdots Si]=2.890$ Å[23]。这和晶体在这个方向压缩性很小相一致;$C_{33}=3.88$Mbar,比较 $C_{11}=2.82$ 和 $C_{22}=2.32$Mbar;阳离子斥力沿 *c* 轴最强。

和硅线石相比,莫来石是富氧化铝的:它有一个(依赖于温度的)组成区 $n Al_2O_3 \cdot SiO_2$, $1.3_1 \leqslant n \leqslant 3.1_6$,并且它的分子式通常写作 $Al_2^{vi}(Al_{2+2x}^{iv}Si_{2-2x}^{iv})O_{10-x}$, $0.17 \leqslant x \leqslant 0.59$(Cameron,1977)[为更好比较,硅线石分子式写成 $Al(1)_2^{vi}Al(2)_2^{iv}Si_2^{iv}O_{10}$]。它的结构和硅线石密切相关,而且其(平均结构)单胞是约一半体积:*a* 和 *b* 约相同,但 *c* 减

半。它可以看作氧化铝取代硅线石中的氧化硅衍生而来。因此，晶胞中阳离子数不变，但某些 Al 取代了 Si，使阴离子数减少：$2SiO_2 \rightarrow Al_2O_3$，这意味着每取代两个阳离子就失去一个氧。

· p. 34 ·

莫来石，$x=0.4$（也就是组成 $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$），$Al_2^{vi}(Al_{2.8}^{iv}Si_{1.2}^{iv})O_{9.6}$——正交，s. g. *Pbam*，No. 55，$Z=1$；$a=7.5785(6)$，$b=7.6817(7)$，$c=2.8864(3)$ Å。1.0×Al 在 2(*a*)：000；[0.56(2)Al＋0.25(2)Si，$\Sigma=0.81\times T$]在 4(*h*)：±($xy\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}+x\frac{1}{2}-y\frac{1}{2}$)，其中 $x=0.14901(2)$，$y=0.34026(2)$；[0.13(2)Al＋0.06(2)Si，$\Sigma=0.19\times T^*$]在 4(*h*)：$x=0.26247(9)$，$y=0.20529(9)$；1.0×O(1)＝O_{AB}在 4(*h*)：$x=0.3590(1)$，$y=0.4218(1)$；0.39(1)×O(2)＝O_c 在 2(d)：$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$；0.19(1)×O(3)＝O_c^* 在 4(*h*)：$x=0.4498(4)$，$y=0.0505(4)$；1.0×O(4)＝O_D在 4(*g*)：±($x\ y\ 0$，$\frac{1}{2}+x\frac{1}{2}-y0$)，其中 $x=0.1273$，$y=0.2186(1)$（Angel 和 Prewitt，1986）[给出各种位置的占有率（回忆这是一种平均结构）；而等价名词（O_A，O_B等）是指硅线石结构]。

结构用下列方式从硅线石衍生而来。从一个 O_c位置失去氧，留下两个 3-配位 *T* 原子。然后这些 *T* 原子移动（在相反方向到 T^*，图 1-35），为了各自获得第四个配位氧；后者——以前 2 配位 O_c原子——现在成为 3 配位“O_c^*”原子，$\{O_c^*\}T^*T_2^{3+}$[因为这些变化，O_c^* 和它周围所有原子将从原来（硅线石）位置稍作移动：O_c^* 周围将倾向于 3 折叠对称。即图 1-35 所示意]。

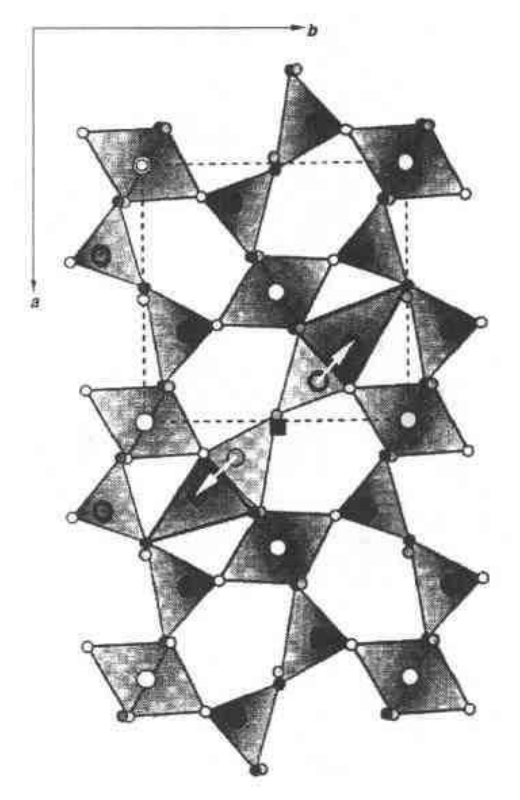


图 1-35　一个硅线石单元（近似 2×，图 1-34）转变为一个莫来石单元的示意图。图的中心已失去一个氧原子 O_c（深阴影正方形）；两个 *T* 原子已跃迁到 T^* 位置（看箭头）为了回复 O 的四面体配位，因此 $2\{T\}O_4 \xrightarrow{-O} 2\{T\}O_3 \rightarrow 2\{T^*\}O_4$（这些最后的四面体在图中画深色）

这种现象发生在晶体中许多位置上，确切浓度取决于上面分子式中的 *n* 或 *x* 值。每失去一个 O_c 产生两个 O_c^*，所以，除非所含氧不是 O_c，最多$\frac{1}{3}O_c$能用这种方式移动；而且，因为有 $2O_c$原子在（小的，莫来石）单胞中，所以 $x\leqslant\frac{2}{3}$。这表明在 $4Al_2O_3 \cdot SiO_2$中 Si 被 Al 取代的最大值是 67%（参看上面，$x_{最大}=59\%$，$n_{最大}=3.16$）。Cameron（1977）提出，这个极限可想象为高于他所观察到的，或许甚至是 100%（然后相应结构和组成为 τ-Al_2O_3）。

这些[$\{O_c^*\}T^*T_2$]中心的分布决不是混乱的，因为已知，莫来石的衍射图除了基本的“平均结构”Bragg 反射外，也显示得比较尖锐和不相称的附属反射和紧密相关的扩散强度分布（例如 Welberry 和 Withers，1990）。结构不相称地变化——$x<0.5$ 时平行于 *a*，$x>0.5$ 时平行于 *a* 加上 *c* 组元增加。周期性也取决于组成，～9 至 15 Å。因此，分布最好能用 O_c位置占有的或然率波进行描述；当人们必须考虑每个中

心产生的弹性应力时，这是并不奇怪的。

• p. 35 •

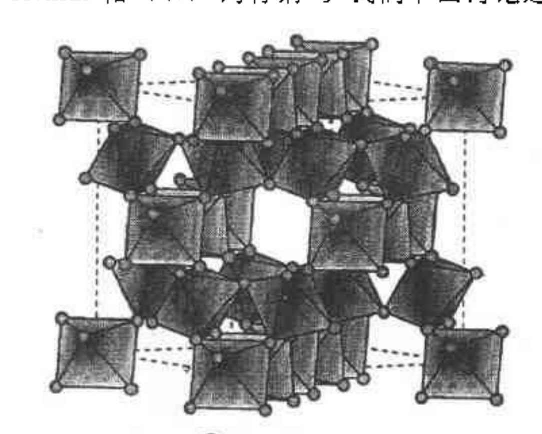
Angel 和 Prewitt(1986,1987)及 Angel,McMullan 和 Prewitt(1992)最详细地研究了"平均"和不相称变化结构。细节超出我们这里所述的范围；它们包括原子移动(硅线石→莫来石)的信息和围绕 O_c^* 的阳离子大部分(可能全部)是 Al 的可能性，也就是在 $\{O_c^*\}T_2T'$ 中，$T=T'=Al$。

1.6 铁电体

已知陶瓷铁电材料的主要结构类型是：(i)烧绿石，(ii)钙钛矿，(iii)$LiNbO_3$，(iv)"Aurivillus 相"，(v)"钨青铜"。我们下面讨论这些结构。

1.6.1 烧绿石，$A_2B_2X_6Z$(cF88)

这是很大一族化合物(当然，VC 虽未列出——因为未发现金属间相，但参看下面所述)。许多是耐火材料，而某些是铁电体[烧绿石本身是一种复杂矿物 $(Na,Ca)_2(Nb,Ti)_2(O,F)_7$。这族也可按矿物黄锑酸钙石 $(Na,Ca,Mn)_2Sb_2(O,OH,F)_7$ 命名]。我们用 $Y_2Ti_2O_7$(氧占据 X 和 Z 位置)举例说明结构。



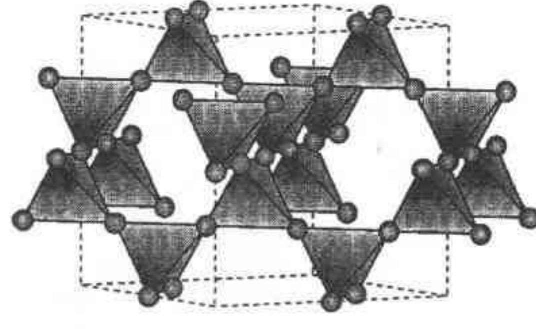


图 1-36　构成烧绿石型 $Y_2Ti_2O_7$ 完全结构的两互相贯穿部分；上部是角连接 $\{Ti\}O(1)_6$ 八面体的 B_2X_6 排列；下部是角连接 $\{O(2)\}Y_4$ 四面体的 A_2Z 排列(在完全结构中单胞——画在图的两部分中——恰好重合)

$Y_2Ti_2O_7$ 烧绿石——立方，s.g. $Fd3m$，No. 227，$Z=8$；$a=10.090$ Å；面心意味着所有原子配位是$(000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$加上 Y(=A)在 16($d$)：$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{1}{2}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}$；Ti(=B)在 16($c$)：$000, 0\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}0\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{1}{4}0$；O(1)(=X)在 48($f$)：$\pm(x\frac{1}{8}\frac{1}{8}, \frac{1}{8}x\frac{1}{8}, \frac{1}{8}\frac{1}{8}x, \frac{1}{8}\frac{1}{8}x, \frac{1}{4}-x\,\frac{1}{8}\frac{1}{8}, \frac{1}{8}\,\frac{1}{4}-x\,\frac{1}{8}, \frac{1}{8}\frac{1}{8}\,\frac{1}{4}-x)$，其中 $x=0.0788$；O(2)(=Z)在 8(b)：$\frac{3}{8}\frac{3}{8}\frac{3}{8}, \frac{5}{8}\frac{5}{8}\frac{5}{8}$(Becker 和 Will,1970)。

• p. 36 •

虽然只需要两个参数来描述[a 和 x(X)]，但因它是含有 88 个原子的大单胞，所以显然是一种复杂结构。它可以简单地描述为两部分互相贯穿的结构，见图 1-36。第一部分是角连接(阳离子在中心)$\{Ti\}O(1)_6$ 八面体的一种排列，每个八面体和另外八面体共角，$Ti_2^{vi}O_6^{ii}=2BX_3$。第二部分是高对称、角连接(阴离子在中心)$\{O(2)\}Y_4$ 四面体的似 C_9 排列(和"理想"高温型方石英结构相反)，化学计量是 $Y_2^{ii}O^{iv}=A_2Z$。第二部分中四面体的直线性链在⟨110⟩方向，并占据八面体排列中的通道。两部分一起组成整体结构：$2BX_3+A_2Z=A_2B_2X_6Z$。Y 原子在八面体排列中六方"窗"的中心，所以它们不但是 2O(2)原子配

位，而且也由 6O(1)原子以折皱了的六边形形式配位。这种{Y}O_8配位多面体接近于立方体。

结构常描述为减少的萤石型衍生[$4MX_2-X\rightarrow 4MX_{1.75}=M_4X_7$(用 $M=A_{0.5}B_{0.5}$)]。当人们注意到什么是(或许)关于结构最惊人的简单事实：不管两种阳离子尺寸不同，它们在一起形成完全立方密堆积排列，此时是最好领悟的(特别提到两种阳离子是在特定位置)。因为 A，B 有序，所以这是立方密堆积简单面心立方单胞的 2×2×2 超结构。在图 1-36 下部看到的 A 排列(四面体角上的球)是完全立方密堆积排列的一半：与 A 排列相同，但移动(½½½)的 B 排列是另一半。在这种立方密堆积 AB 超结构中有三种四面体 A_4，B_4和 A_2B_2。单胞中 32 个阳离子有 64 个四面体间隙(每个"密堆积"原子有 2 个)：这些是清楚的，A_4型 8 个，而另外 8 个必须是 B_4 型；剩下 48 个是 A_2B_2型。因此，它们总体是 1：1：6——对阳离子分子式单位 A_2B_2总数是 8。在萤石型(当然，其中所有四面体是相同的)中所有四面体都被阴离子占据(参看上面 1.2.2 节)；在烧绿石中，第一种被 $z=O(2)$占据，最后一种被 $X=O(1)$占据，而第二种(B_4)是空的。因此化学计量是 $A_2B_2X_6Z$[25]。

另外可做两点：

(i) X 原子可能不在 A_2B_2四面体中心，因为 A－X 键和 B－X 键不大可能是相同长度。就是这两种键长之比决定了原子参数 x(X)。

(ii) 然后它们之和决定了单胞参数 a，但那使 A－X 键不可调到最佳长度；因此所有三种键都没有最佳值。

在 $Y_2Ti_2O_7$中，在 O(2)＝Z 时键强之和是高的，而在 O(1)＝X 时稍低(分别为 2.52 和 1.94)；因此两个 Y－O(2)键是相当短的，2.18Å(相应于 $v=0.63$ 而不是理想的 $v_{id}=0.5$)，而六个 Y－O(1)键相当长，2.48Å(相应于 $v=0.28$ 而不是理想的 $v_{id}=0.33$)。这表明前者是被压缩的。Ti-O 键($l=1.95$Å)接近于理想：$v=0.69$ 和 $v_{id}=0.67$ 相比较。在这些比较中人们看到结构是折衷物(某些烧绿石低于立方对称性，例如菱方。这样一种畸变是键长能调整至较佳值的仅有方法)。

在其它烧绿石中，A 原子数，特别是 Z 原子数可变。有些的确没有 Z 原子("缺陷烧绿石")而其它一些原子的小四面体(Z'_4)在 Z 位置等[26]。这种可变性产生许多密切相关的结构，特别是反结构(阳离子和阴离子互换)，虽然这从它们的化学计量分子式常不明显。几个例子将已足够，请看表 1-3(它们之中有些是重要的耐火材料)。

表 1-3　烧绿石相关结构

材料	a(Å)	在 $Fd3m$ 中的 Wyckoff 位置			x(X)	Z＝8(b)	Z'＝32(e)	x(Y)
		A＝16(d)	B＝16(c)	X＝48(f)				
$Y_2Ti_2O_7$	10.090	(Na,Ca)	(Nb,Ti)	O(1)	0.0788	O(2)	—	—
Sb_2O_3	11.152	—	—	O	0.0613	—	Sb	0.2397
$AgSbO_3$	10.32	Sb	Ag	O	0.040	—	—	—
M_3Ti_3O	～11.3	M[a]	O	Ti	0.060	—	M[a]	0.290
W_3Fe_3C	11.087	Fe(1)	C	W	0.073	—	Fe(2)	0.295
Co_2W_4C	11.21	W(1)	C	W(2)	0.070	—	Co	0.300

[a]M＝Co,Cu,Fe,Mn or Ni.

VC 对最后三种结构型(cF112)(主要是碳化物、氮化物和氧化物)列出 54 种不同的物质。

· p. 37 ·

1.6.2 钙钛矿，ABX_3

已讨论了理想的立方钙钛矿结构(1.3.3节)，一般向较低对称性畸变，而且特别和铁电性有关[参考文献讨论这些拓扑畸变的性质。Megaw(1957)在铁电性的来龙去脉中探讨它们(和其它结构型)，但也可参看 Newnham(1975)。]

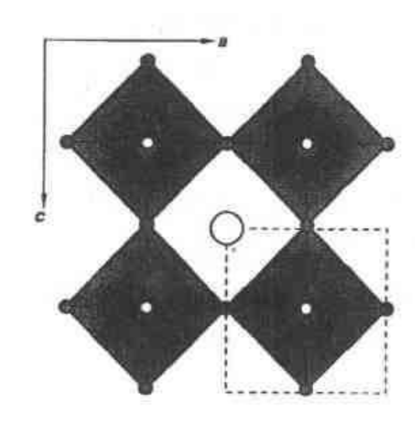


图 1-37 投影在(010)上的四方 $BaTiO_3$ 结构，大、中和小圆分别是Ba，Ti和O(空心圈在 $y/b=0$，实心圈在 $y/b=½$)。注意原子从立方钙钛矿型的非常小移动(参看文中数据)

$BaTiO_3$——四方，s. g. $P4mm$，No. 99，$Z=1$；$a=3.9923$，$c=4.0349$ Å (Wittels 和 Sherill，1957)，$c/a=1.0107$。Ba 在 1(a)：00z，其中 $z=0$；Ti 在 1(b)：½ ½z，其中 $z=½+0.014$；O(1)在 1(b)：$z=0-0.023$；O(2)在 2(c)：½ 0 z，0 ½ z，其中 $z=½-0.014$(Frazer 等，1955)[有四种可变原子参数——z 对于四种原子类型的每一种——仅三种能独立，所以 z(Ba)任意设为零。]

$BaTiO_3$是最简单一种原子移动产生电偶极子——都平行于 z(而且是小的)的典型例子。室温铁电结构(示于图 1-37)是四方的，但仅稍从立方畸变：$c/a\approx1.01$，键长是 l(TiO－O)＝1.86，2.00(4×)和 2.17 Å，而 l(Ba－O)＝2.80，2.83 和 2.88 Å (每个 4×)。在居里温度(120℃)以上是立方。$NaNbO_3$，$KNbO_3$和 $PbTiO_3$是偶极子平行的类似例子；而不同对称性的许多其它例子是由于原子在其它方向移动。例如，在 0℃以下，随着原子平行于立方亚晶胞的〈110〉移动和一个双倍体积的单胞(近似于$\sqrt{2}\times\sqrt{2}\times1\times$立方亚晶胞)，$BaTiO_3$成为正交，$Amm2$。在 90 ℃以下成为菱方(但“仅稍微”：立方晶胞仅 8′角变化)，$R3m$($Z=1$)。这种结构是 $LiNbO_3$型(请看下面)。

• p. 38 •

例如，正如在 $PbZrO_3$中那样，如果原子反平行移动，那么晶体是反铁电体。

1.6.3 $LiNbO_3$型

前面一节有一子集，因为 $LiNbO_3$是菱方地畸变的钙钛矿，惯常描述为所有{Nb}O_6八面体围绕通过它们中心和平行于立方亚晶胞的±〈111〉的轴旋转引起倒坍。这种拓扑畸变应产生 Li 在三角形{Li}O_3配位的方解石($CaCO_3$，GO_1)结构。事实上，Li 原子从 O_6八面体的面转移到八面体本身中(在 1200℃以上，$LiNbO_3$的仲电型就有 $G0_1$结构；但这恰是一种平均——Li 原子移在两个共面八面体之间它们的平均位置)。结果是一种 Li，Nb 在八面体配位，但有序的似刚玉结构(参看 1.2.6 节)。如 α-Al_2O_3那样，阴离子排列是畸变的六方密堆积(12 个最近阴离子－阴离子距离变化在 2.73 和 3.35 Å之间；$c/a=2.693$，与之对照，刚玉是 2.730)，而在邻近共面八面体中的阳离子沿 c 轴互相排斥——在这种情况下 d(Li…Nb)＝$0.219\times c$(对六方密堆积来说，理想＝$0.166\times c$；对于 α-Al_2O_3，d(Al…Al)＝$0.205\times c$)。结果像刚玉那样，每一个阳离子对 O 有三个较短的和三个较长的键：l(Li－O)＝2.05，2.25 Å，l(Nb－O)＝1.88，2.13 Å 与之比较是：l(Al－O)＝1.85，1.97 Å。$LiNbO_3$中两个阳离子从理想位置不同的移动产生了偶极子。

1.6.4 Aurivillius 结构

一般分子式为 $Bi_2O_2 \cdot A_{n-1}B_nO_{3n+1}$（$n$ 是整数）的 Aurivillius 相大族可以看作带有（伪-）四方 Bi_2O_2层的钙钛矿层片状共生[这种类型出现在 PbFCl 型 BiOF 中或在 C1/萤石型中平行于(100)]（Aurivillius，1949a，b；1950）[27]。它们中许多是铁电体，但当 A 也是 Bi 时观察到最大自发极化 Ps，例如，$Bi_4Ti_3O_{12}$（$=Bi_2O_2 \cdot Bi_2Ti_3O_{10}$，$n=3$；Rae 等，1990），$Bi_3TiNbO_9$[$=Bi_2O_2 \cdot Bi(TiNb)O_7$，$n=2$；Thompson 等，1991]和 $n=1$ 成员，Bi_2WO_6（Rae 等，1991）和 γ-Bi_2MoO_6（Theobald 等，1984）。

$Bi_4Ti_3O_{12}$——单斜，s.g. Pa（Pc 的替换标度），No. 7，$Z=2$；$a=5.450$，$b=5.4059$，$c=16.6406$ Å，$\beta=99.4°$。所有原子在 $2(a)$：$x\ y\ z$，$x+½\ \bar{y}\ z$。19 个结晶学可区分原子（分子式中每一个）的参数可从参考文献（Rae 等，1990）给出的这些经矩阵 101/010/002（也可以移动它们的原点靠近[0¼0]）推得。

"母体"高对称性 $Bi_4Ti_3O_{12}$结构有四方对称性，s.g. $I4/mmm$（$Z=1$）[28]，它由矩阵½00/－½ ½ 0/102 和示于图 1-38 的真实（单斜，$Z=2$）结构相关。这是经原子很大移动的在室温看到的单斜对称的简化[Rae 等(1990)识别 4 个独立的缩合软模加上 3 个其它诱发组元!][29]。在高对称母体中，Bi，Ti 和 O 的配位数是 12，6 和 5 或 6（等量），并且{Ti}O_6八面体是规则的。在实际结构中，配位数（不完全确定的）对 4 个 Bi 原子减少到 6(3×)和 8，而对 12 个氧原子减少到 5，4(7×)和 3(4×)；配位数 $C.N.$(Ti)保持在 6，但现有一个键长范围，$1.73 \leqslant l(\text{Ti—O}) \leqslant 2.07$ Å。

· p. 39 ·

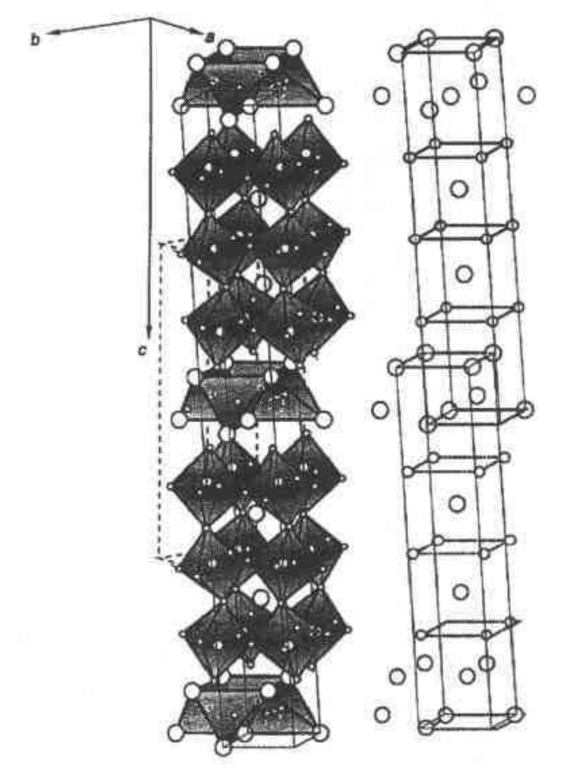


图 1-38 $Bi_4Ti_3C_{12}$结构。大、中和小圆分别是 Bi、Ti 和 O。虚线画出单斜（Pa）单胞；细线画出"母体"结构的伪-四方（$I4/mmm$，但用任意原点）单胞。左边表示{Ti}O_6 八面体和{O}Bi_4 四面体；八面体基本倾斜，但类钙钛矿性是清楚的。在右边，省略所有阴离子（和配位多面体）所以我们仅看到 Bi_4Ti_3 阳离子排列：注意它和阴离子排列相比的规则性。画出四方[伪-体心立方/CsCl]单胞：当然，由于邻近 Bi 层成对（化学计量是 A_4B_3 而不是 AB）所以顶部和底部一半是反相

现在 Bi＋O 排列（在"母体"中立方密堆积）离规则很远：因而阳离子相当规则的排列是明显的，图 1-38[表示阳离子-阳离子相斥剧烈（O'Keeffe 和 Hyde，1985）]。

1.6.5 "四方钨青铜(TTB)"型结构

这些也是钙钛矿相关结构：通过横截面中心 2×2 八面体柱相关旋转，则后者的 BX_3骨架易转变为前者的 BX_3骨架，见图 1-39（Bursill 和 Hyde，

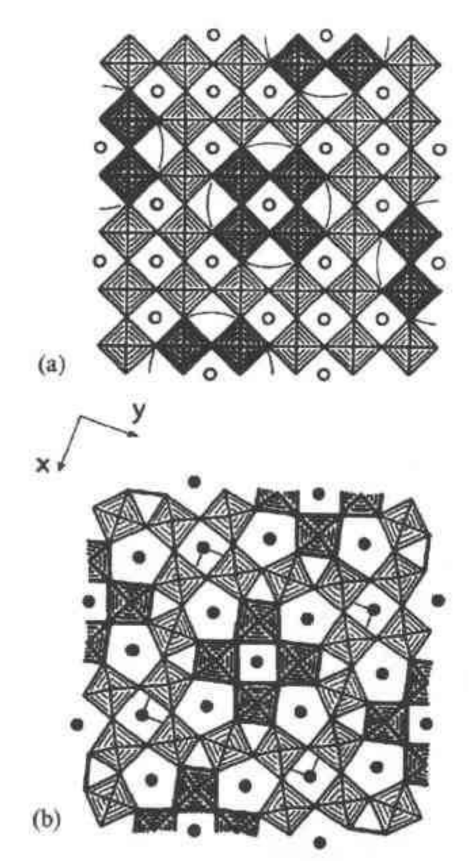


图 1-39　把角连接{B}X_6 八面体的 BX_3 排列从(a)钙钛矿型转变为(b)TTB 型的机理。包括旋转(围绕投影轴)强调的四个八面体柱。在(b)中画作实心圈的 A(2)位置相当于(a)中的空心圈

1972;Hyde 和 O'Keeffe,1973)[30]。生成的骨架(也是 BX_3,通常 B=Ti,Nb,Ta 和/或 W)含有三种不同类型类似于钙钛矿中 *A* 原子的间隙;在理想高对称性结构中,它们是(每单胞 10BX_3)2 个 A(1)型(横截面正方形——立方八面体,如在钙钛矿本身中一样),4 个 A(2)型(横截面五边形)和 4 个以上 A(3)型(横截面三角形——三帽三棱柱或一对共面八面体,取决于轴比 c/a)[31]。如果所有这些位置被充填(这是不可能的),那末化学计量应是 $A(1)_2A(2)_4A(3)_4B_{10}X_{30}$[32]。

在 $Na_{2-2x}Ba_{4+x}Nb_{10}O_{30} \approx Na_2Ba_4Nb_{10}O_{30}$ 中(Jamieson 等,1969),$A(1)_2=(Na_{0.870}Ba_{0.065}\square_{0.065})_2^{xii}$,$A(2)_4=Ba_4^{x}$,$A(3)_4=\square_4$[也就是所有最小('三角形'通道)位置是空的],$B_{10}=Nb_{10}^{vi}$和 $X_{30}=O_{30}$;'A'位置的适当类型被大阳离子占据。次要的复杂情况是这些结构有双倍 c 轴。(我们未列数据;需要太多——结构有 19 个结晶学可区分的原子位置!)

• p. 40 •

1.7　固体电解质

也称为"快离子"或"超离子"导体,因而最好避免名词误导:它们是好的(离子)导体,具有相似于熔盐的比电导率,但不是"超导体";而且这种性质似乎和高的迁移离子浓度有关而不是高的速度。它们的比电导率 σ 是 $1—10\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$数量级,至少比其它固态离子导体高 3 个数量级。

固体电解质态出现在有序-无序转变(它在热力学上可以是锐变或扩散型)以上的温度:它只影响晶体中一种原子排列,即阴离子或阳离子(如果它影响晶体中所有原子,那么这是熔化过程,我们这里不讨论)。

某些转变是锐变的(一级相变),例如,β-AgI→α-AgI(在 146℃),其中碘从六方密堆积排列(β-AgI 是 B4/纤锌矿型)转变为体心立方,所以阳离子排列成为"熔融的"[33];(ii) 低辉铜矿→高辉铜矿(Cu_2S,在 100℃),现在其中阴离子排列几乎是不变的六方密堆积。更多例子(和它们的转变温度)包括 Ag_2S(179℃),Ag_3SI(235℃),MAg_4I_5(M=K,Rb,NH_4 等,～－140℃),Cu 的卤化物(～400－500℃),$SrBr_2$(644℃),$BaCl_2$(920℃),LuF_3(954℃),YF_3(1074℃)等。

另一种转变是扩散型的,即不可动离子排列不变;例子包括所有萤石和反萤石(例如 Na_2S)型结构,其中无序分别发生在阴离子和阳离子排列中——也就是四面体配位中原子。这些(逐渐)转变称为"较高有序"或按它们比热对温度曲线的形状称为"lambda"型。

公认的知识是可迁移离子的有效位置大大超过充填它们的原子,例如,仅含 2 个 Ag

原子的 α-AgI 单胞中有 42 个可能位置(在某种意义上说这是不必辩论的事)。但有确实的热力学证据。

· p. 41 ·

固体直接熔化[34],有令人满意地简易的熔化熵值 ΔS_f:稀有气体每克原子是 13.8—14.2J·mol^{-1}·K^{-1},而碱性卤化物是～11.5—14.0J·mol^{-1}·K^{-1}(密堆积金属为 9.2—11.3J·mol^{-1}·K^{-1})——让我们取平均值 13J·mol^{-1}·K^{-1}。现在我们说到固体电解质 ΔS_f值,对 AgI,Ag_2S,CuBr,$SrBr_2$,$BaCl_2$,LuF_3和 YF_3分别是 5.7,4.2,6.3,3.8,4.4,5.2J·mol^{-1}·K^{-1}和 4.9J·mol^{-1}·K^{-1};而萤石型 PbF_2,CaF_2,UO_2,K_2S 和 LaF_3分别是 5.3,5.8,8.1,4.5J·mol^{-1}·K^{-1}和 7.1J·mol^{-1}·K^{-1}。所有固体电解质的值异常地低,约低 50%。但是在固体电解质转变时有一个大的熵变,ΔS_{tr},如果把它加到熔化熵上,对第一类化合物(ΔS_{tr}对扩散型转变无效)得到 $\Delta S_f+\Delta S_{tr}=\Delta S_{tot}=$12.9,7.3,10.8,8.2,9.2,10.3 和 10.9J·mol^{-1}·K^{-1}—— 比前面值大得多!这表示每个化合物的一部分(粗略一半)已在 T_{tr}"熔化" 和迁移离子在不可迁移离子骨架中熔化的想法一致[参看 O'Keeffe,Hyde(1976)和 Ubbelohde(1965)][35]。

至今提到的大多数材料几乎不是陶瓷,但它们的作为表示特别是 Ag 和 Cu 的化合物(有大的阴离子如 S)是一般的固体电解质。它们的兴趣是在低温有此行为(这对研究固体电解质态是较方便的)。但应注意,萤石型二氧化物和所有萤石相关的结构("缺陷萤石")也成为固体电解质(在几百度至>1000℃);阴离子缺陷萤石型特别是稳定氧化锆(1.3.1 节)已广泛应用。而阴离子过剩者,例如用 Nb_2O_5或 Ta_2O_5"稳定的"氧化锆(化合物还未广泛应用因而不在这里讨论,虽然对它们的结构有很大兴趣)。所有这些通常都有稳定的立方密堆积阳离子排列。其它氧化物陶瓷固体电解质材料包括烧绿石(也有立方密堆积阳离子排列;1.6.1 节)和β-氧化铝[其中低价阳离子可迁移,例如 Na(有时 Ag);1.3.7 节]。氟化物例如 YF_3(Fe_3C 型的反结构)和 LaF_3(结构差别不大)可能是高温电池有用的电解质。

1.8 注　释

1. 注意惯例,罗马字母指阴离子,希腊字母指阳离子(虽然在这种情况下区分是无关紧要的,因为结构和反结构是相同的)。字母的相同间隔表示阳离子在阴离子层间中途,反之亦然。因为它们占据排列中的八面体间隙,所以原子必须有一个区别于任一边(和其它字型)字母所表示的位置,也就是 α 在 b 和 c 之间,β 在 a 和 c 之间等。四面体位置在构型层间距离的¼处,因而相应于现在次序中希腊字母和罗马字母间的间隔,参看下面 B3 结构。它们必须用最远的邻层相同的字母表示,但字型不同(参看下面四面体结构)。

我们宁愿用名称"构型"指(通常)"密堆积",因为它描述几何状态而没有距离含意。例如,在 B1 型中阴离子和阳离子排列有相同的("构型")几何状态,但(逻辑上)两者之一可能是"密堆积"。不管怎样,现在对后面名称印象很深。

2. 在 2.54Å(12×),金刚石中第二最近邻距离是很短的,它不是与硬度和不可压缩性有关的强方向键。第三最近邻不是大得多的距离,2.95Å(12×)。对照碳的范德瓦耳斯半径是 1.60Å(可和石墨中 3.35Å 的层内间隔相比较);而它的非键半径(那里重叠斥力很高,～15kJ·mol^{-1})是 1.25Å(O'Keeffe 和 Hyde,1981)。

3. SiC 也是极硬和不可压缩的，由于短的，第二最近邻，Si-Si 距离，$d(\mathrm{Si}\cdots\mathrm{Si})=a/\sqrt{2}=3.08$ Å［当{Si}X_4四面体角连接时，即 Si 原子是通过单桥原子(Si-X-Si)键合，在这种情况下仅例外地(参看下面 1.3.8 节 β-Si_3N_4)是 $d((\mathrm{Si}\cdots\mathrm{Si})<3.06$ Å (O'Keeffe 和 Hyde，1978)］。

4. 它也有十分短的第二最近邻距离，在这种情况下 $d(\mathrm{B-B})=2.56$ Å。因此，它也是一种高压多晶型是并不奇怪的。

5. “稳定氧化锆”用作陶瓷时，转变特性是重要的。

6. 就是这种切变部分地对 ZrO_2晶体/样品的毁坏性破碎负责，当它们从高温冷却时：在约 1000℃时从四方多晶型结构(相当接近于 C1)转变为单斜型结构——带有大的形状改变和 5%体积增加。

7. 不对称性显然来自短的 $d(\mathrm{F}\cdots\mathrm{F})=2.58$ Å(参看图 1-9)和显然短的 $d(\mathrm{O}\cdots\mathrm{F})=2.56$ Å。后者也从它们的 Sc_4四面体中心取代 O 原子。

8. 当人们考虑氧化锆的技术和商业重要性时，这种相对低的精度是令人惊奇的，已对它和它的“稳定”变体做了大量结构工作。

9. 其它例子包括亚氧化物 $M_3M'O$，其中 M＝Ca，Sr 或 Ba，而 M'＝Sn 或 Pb；都是立方，s. g. $Pm3m$。特别有趣的是 Ba_3PbO，即 $PbOBa_3=ABO_3$(Widera 和 Schäfer，1980)，它可以和 1.6 节中的 $BaPbO_3=ABO_3$相比较，后者是很小畸变的(正交，$\sqrt{2}\times\sqrt{2}\times2$)钙钛矿型，原先作为立方报道。

10. 在室温下这是稳定的；Fe_3C 不稳定，它是亚稳的，因此不适于单晶结构测定。

11. 奇怪的是不用这投影，它精确地用在紧接在后面的两种结构型的惯例图中——它是尖晶石共生。

12. 这种 Fe 在它的多面体中偏心：出现两个接近的半占据位置——在图 1-20 中用虚线表示。这种解理位置可能是来自双晶的一种产物。

13. 关于构型拓扑结构提示：

(i) 每个“密堆积”原子有一个八面体间隙和两个四面体间隙。

(ii) 在一对构型(3^6)层之间的空间，八面体和四面体共面，而八面体彼此共边，四面体和它们的最近邻共边，但和它们的下一个最近邻共角。

(iii) 越过构型层，两间隙层的排列对 c. e 和 h. e. 是不同的：

(a) c. e. ，即 c 层任一边：八面体彼此共边，和四面体共面；四面体彼此共边和角。

(b) h. e. ，即 h 层任一边：八面体彼此共面，和四面体一样。

14. 不精确的单晶溶液似乎时任何 Ln_5Si_3可用，近似原子参数对 Y_5Si_3可用，并和 Mn_5Si_3一致。因此，用 Sm_5Si_3的单胞参数和Mn_5Si_3较精确的原子参数作出图 1-31(b)：

(i) Sm_5Si_3——六方，s. g. $P6_3/mcm$，No. 193，$Z=2$；$a=8.56$，$c=6.45$ Å ($c/a=0.754$)；X 射线粉末数据(Gladyshevskii 和 Kripyakevich，1965a，b)。

(ii) Y_5Si_3——s. g. 详细如(i)中：$a=8.403$，$c=6.303$ Å ($c/a=0.750$)。Y(1)在 4(d)：±(⅓⅔0，⅓⅔½)；Y(2)在 6(g)：±(x 0 ¼，0 x ¼，x x ¾)，其中 $x=0.25$；Si 在 6(g)：用 $x=0.61$(Parthe'，1960)。

(iii) Mn_5Si_3——s. g. 详细如(i)中：$a=6.910$，$c=4.814$ Å ($c/a=0.6967$)。Mn(1)在

4(d):±(⅓⅔0,⅓⅔½);Mn(2)在 6(g):±(x0¼,0 x ¼,x x ¾),其中 x=0.2356;Si 在 6(g);x=0.599(Aronsson,1960)。

15. 添加 13 个阴离子到 Sm_5Si_3中引起单胞体积增加:a 增加 11%,c 增加 8%,c/a 增加 2.7%。

16. 指出这种结构型原称作"β-钨"结构可能(对陶瓷的背景来说)有重大意义。其后透露这种材料不是钨而是亚氧化物 W_3O。

17. $YBa_2Cu_3O_7$在 1987 年迅速升高到~90K(即在液氮正常沸点以上)是一个值得注意的发展,因为以前需要(昂贵的)液氦(或氢)来到达 T_c 以下的温度。

18. 或许应回忆,对于超导体来说,T_c 不是唯一的标准。

19. La_2NiO_4行为相似,产生 $La_2NiO_{4+\delta}$。

20. Tl 位置占有率是¼,即 Tl 原子看来是杂乱分布在四个等效 l 位置上[从重心 1(a):000 起 0.33Å]。这表示真实对称性低于四方,虽然对此未能发现证据。图 1-32 中用平均 1(a)位置。

21. 这种非标准标度的继续应用对保持所有这些超导体单胞的等效轴方向是简单的——有助于比较它们的结构。

22. 矿物学家所常用的 *Pnma* 的非标准标度。我们用在这里是为了和下一个莫来石空间群的标准标度 *Pbam* 相对应(它确证明为正当)。

23. 角连接{T}O_4 四面体的正常距离是:d(Si···Si)=3.06Å,d(Al···Al)=3.24Å和 d(Al···Si)=3.15Å(O'Keeffe 和 Hyde,1978;1981)。对照 d[Al(1)···Al(2)]=d[Al(1)···Si]=3.20Å(在硅线石中)。

24. {$O_c^{:}$}T_4 是规则外的,因为此后 $d(T\cdots T)$短得太多。从在{$O_c^{\cdot}$}的期望价键 v=⅔,Brown 和 Altermatt(1985)关系 l(Al—O)=R_0(Al—O)−0.37×lnv(R_0=1.651Å)得出 d(Al···Al)≤2.70Å。Welberry 和 Withers(1990)和 Angel 等(1990)实验确认这点。

· p.43 ·

25. 在 A_2B_2排列中所有八面体是 A_3B_3,而且它们都未被占据。

26. 然后{Z}A_4 四面体成为{Z'_4}A_4 四面体.后者是一个"星状四边形"——四面体(Z'_4)由另一原子(A)重叠在每个面上,即中央 Z'_4 四面体和 AZ'_3 四面体共有每个面。

27. 在两 Bi 层间移去氧产生 Ruddlesden-Popper 相结构(参看上面 1.4.3 节)。

28. 这是仲电态、伪高温型。

29. 尽管有许多早期工作,但似乎只有现在才测定这种(和类似)结构的确实对称性和精确细节。

30. 这恰好不是正规的几何学。在适当化学系统的电子显微镜研究中常观察到与这种旋转操作和它的反操作相应的缺点,例如,$WO_3+Nb_2O_5$。或许是 Allpress(1972)首次报道,A(2)位置是五帽五角棱柱:当然它们大于衍生它们的立方八面体(="四帽四角棱柱"),并因而能容纳较大的阳离子。推测起来这是八面体骨架转变的主要原因(图 1-39)。

31. 当然,这种通道的总数与钙钛矿母体相同.单胞中的 $10BX_3$ 表示钙钛矿中有 10 个 A 型位置。在转变时,这些"正方形"中 8 个被变换— 一半变为五边形,一半变为三角形。

32. Jamieson 等(1969)用$(A1)_2(A2)_4C_4(B1)_2(B2)_8O_{30}$。

33. 实际上 AgI 熔化时电导率略为降低。

34. 那就是在固态没有预先的有序——无序转变。

35. 关于液体性质,这也许是哲学上的问题:直到最近为止,至少液体最成功的理论是“准晶体的”。(例如,Ubbelohde 在上述引文中!)

1.9 参考文献

Allpress, J. G. (1972), in: *Solid State Chemistry (Proceedings of the 5th Materials Research Symposium at Gaithersburg, Maryland, October 1971)*: Roth, R. S., Schneider, S. J. (Eds.). Washington: N.B.S., pp. 104–109.

Angel, R. J., Prewitt, C. T. (1986). *Amer. Mineral 71*, 1476–1482.

Angel, R. J., Prewitt, C. T. (1987), *Acta Cryst. B43*. 116–126.

Angel, R. J., McMullan, R. K., Prewitt, C. T. (1992), *Amer. Mineral.*, in press.

Armytage, D., Fender, B. E. F. (1974), *Acta Cryst. B30*, 809–812.

Aronsson, B. (1960). *Acta Chem. Scand. 14*, 1414 1418.

Aurivillius, B. (1949a), *Arkiv Kemi 1*, 463–480.

Aurivillius, B. (1949b), *Arkiv Kemi 1*, 499–512

Aurivillius, B. (1950), *Arkiv Kemi 2*, 519–527.

Becker, W.-J., Will, G. (1970). *Z. Kristallogr. 131*, 278–288.

Bednorz, T. G., Müller, K. A. (1986). *Z. Phys. B 64*, 189–193.

Bettmann. M.. Terner, L. L. (1971), *Inorg. Chem. 10*, 1442–1446.

Billy, M., Labbe, J.-C., Selvaraj, A., Roult, G. (1983), *Mater. Res. Bull. 18*, 921 934.

Bjurström, T. (1933a). *Arkiv Kemi Mineral. Geol. 11 A*, 12.

Bjurström, T. (1933b), *Structure Reports 3*, 12–13, 619.

Braun, P. B. (1952). *Nature 170*, 708.

Brown, I. D., Altermatt, D. (1985), *Acta Cryst. B41*, 244–247.

Burnham, C. W (1963), *Z. Kristallogr. 118*, 127–148.

Bursill, L. A., Hyde, B. G. (1972), *Nature 240*, 122–124.

Cameron, W. E. (1977), *Amer. Mineral. 62*, 747–755.

Cava, R. J., Batlogg, B., Krajewski, J. J., Farrow, R., Rupp, L. W., White A. E., Short. K., Peck, W. F., Kometani, T. (1988), *Nature 332*, 814–816.

Donohue, J. (1974), *The Structures of the Elements*. New York: Wiley.

Fasiska, E. J., Jeffrey, G. A. (1965), *Acta Cryst. 19*, 463 471.

Felsche, J. (1968), *Z. Kristallogr. 127*, 94–100.

Frazer, B. C., Danner, H. R., Pepinsky, R. (1955), *Phys. Rev. 100*, 745–746.

Gaudé, J., L'Haridon, P., Hamon, C., Marchand, R., Laurent, Y. (1975), *Bull. Soc. fr Minéral. Crist. 98*, 214 217.

Gladyshevskii, E. I., Kripyakevich, P. I. (1965a), *Izv. Akad. Nauk, SSSR, Neorg. Mater. 1*, 702–705.

Gladyshevskii, E. I., Kripyakevich, P. I. (1965b), *Chem. Abs. 63*, 10789d.

Glazer, A. M. (1972), *Acta Cryst. B28*, 3384–3392.

Goodenough, J. B., Manthiram, A. (1990), *J Solid State Chem. 88*, 115–139.

Hann, R. E., Suitch, P. R., Pentecost, J. L. (1985), *J. Amer. Ceram. Soc. 68*, C285–C286.

Havinga, E. E., Damsma, H., Hokkeling, P., Kanis, J.M. (1972), reviewed in: *Structure Reports 38 A*, 5–6.

Holmberg, B. (1966), *Acta Chem. Scand. 20*, 1082 1088.

Howard, C. J., Hill, R. J., Reichert, B. E. (1988), *Acta Cryst. B44*, 116-120.

Hyde, B. G., Andersson, S. (1989), *Inorganic Crystal Structures*. New York: Wiley.

Hyde, B. G., O'Keeffe, M. (1973), *Acta Cryst A29*, 243–248.

International Tables of Crystallography, Vol. 1 (1969). Birmingham: Kynoch Press or A (1983). Dordrecht: Reidel.

Ishizawa, N., Miyata, T., Minato, I., Marumo, F., Iwai, S. (1980), *Acta Cryst. B36*, 228–230.

Jack, K. H. (1978), *Mater. Res. Bull. 13*. 1327–1333.

Jack, K. H., Wild, S. (1966), *Nature 212*, 248–250.

Jamieson, P. B., Abrahams, S. C., Bernstein, J. L. (1969), *J. Chem. Phys. 50*, 4352–4363.

Jeffrey, G. A., Wu, V. Y. (1963), *Acta Cryst. 16*, 559–566.

Jeffrey, G. A., Wu, V. Y. (1966), *Acta Cryst. 20*, 538–547.

Johnston, D. C., Prakash, H., Zachariasen, W. H., Viswanathan, R. (1973), *Mater. Res. Bull. 8*, 777–784.

Johnston, D. C., Jacobson, A. J., Newsam, J. M., Lewandowski, J. T. Goshorn, D. P., Xie, D., Yelon, W. B. (1987), *Chemistry of High T_c Superconducting Oxides (ACS Symp. Ser., 351)*. Washington: American Chemical Society, p. 136.

Kaldis, E., Fischer, P., Hewat, A. W., Hewat, E. A., Karpinski, J., Rusiecki, S. (1989), *Physica C 159*, 668–680.

Kiessling, R. (1949), *Acta Chem Scand. 3*, 595–602.

Kisi, E. H., Howard, C. J., Hill, R. J. (1989), *J. Amer. Ceram. Soc. 72*, 1757–1760.

Kohn, J. A., Eckart, D. W. (1965a), *Amer. Miner 50*, 1371–1380.

Kohn, J. A., Eckart, D. W. (1965b), *J. Appl. Phys. 36*, 1171–1172.

Kudoh, Y., Takeda, H., Arashi, H. (1986), *Phys. Chem. Minerals 13*, 233–237.

Lewis, J., Schwarzenbach, D., Flack, H. D (1982), *Acta Cryst. A38*, 733–739.

McCullough, J. D., Trueblood, K. N. (1959), *Acta Cryst. 12*, 507–511.

Megaw, H. (1957), *Ferroelectricity in Crystals*. London: Methuen.

Megaw. H. (1973), *Crystal Structures: A Working Approach*. Philadelphia: Saunders.

Newnham, R. E. (1975), *Structure-Property Relations*. Berlin: Springer-Verlag.

Ohtaka, O., Yamanaka, T., Kume, S., Hara, N., Asano, H., Izumi, F. (1990), *Proc Japan Acad. B66*, 193–196.

O'Keeffe, M., Hyde, B. G. (1976), *Phil. Mag. 33*, 219-224.
O'Keeffe, M., Hyde, B. G. (1977), *Acta Cryst. B33*, 3802–3813.
O'Keeffe, M., Hyde, B. G. (1978), *Acta* Cryst. *B34*, 27–32.
O'Keeffe, M., Hyde, B. G. (1981), *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. 1. New York: Academic Press, pp. 227–254.
O'Keeffe, M., Hyde, B. G. (1985), *Structure and Bonding 61*, 77–144.
O'Keeffe, M., Hyde, B. G. (1992), *Acta Chem. Scand.*, in press.
Parise, J. B., Gopalakrishnan, J., Subramanian, M. A., Sleight, A. W. (1988), *J. Solid State Chem. 76*, 432–436.
Parthé, E. (1960), *Acta Cryst. 13*, 868–871.
Peters. C. R., Bettmann, M., Moore, J. W., Glick, M. D. (1971), *Acta Cryst. B27*, 1826–1834.
Rae, A. D., Thompson, J. G., Withers, R. L., Willis, A. C. (1990). *Acta Cryst. B46*, 474–487.
Rae, A. D., Thompson, J. G., Withers, R. L. (1991), *Acta Cryst. B47*, 870–881.
Roualt, A., Herpin, P., Fruchart, R. (1970), *Ann. Chim. 5*, 461–470; and refs. therein.
Ruddlesden, S. N., Popper, P. (1958), *Acta Cryst. 11*, 54–55.
Sleight, A. W., Gillson, J. L., Bierstedt, P. E. (1975), *Solid State Commun. 17*, 27-28.
Smith, D. K., Newkirk, H. W. (1965), *Acta Cryst. 18*, 983–991.
Structure Reports (1987), *54A*, 195.
Subramanian, M. A., Parise, J. B., Calabrese, J. C., Torardi, C. C., Gopalakrishnan, J., Sleight, A. W. (1988), *J. Solid State Chem. 77*, 192–195
Theobald, F., Laarif, A., Hewat, A. W. (1984), *Ferroelectrics 56*, 219–237.
Thompson, J. G., Rae. A. D., Withers, R. L., Craig, D. C. (1991), *Acta Cryst. B47*, 174–180.
Townes, W. D., Fang, J. H., Oerrotta, A. J. (1967), *Z. Kristallogr. 125*, 437–449.
Ubbelohde, A. R. (1965), *Melting and Crystal Structure*. Oxford: Clarendon Press.
Van Landuyt, J., Amelinckx, S., Kohn, J. A., Eckart, D. W. (1974), *J. Solid State Chem. 9*, 103–119.
Villars, P., Calvert, L. D. (1985), *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. Metals Park: American Society for Metals.
Vlasse, M., Saux. M., Echegut, P., Villeneuve, G. (1979), *Mater. Res. Bull. 14*, 807–812.
Weishaupt, M., Strähle, J. (1977), *Zeit. anorg. allgem. Chem. 429*, 261–269.
Welberry, T. R., Withers, R. L. (1990), *Phys. Chem. Minerals 17*, 117–124.
Wells, A. F. (1984), *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edn. Oxford: Clarendon Press, p. 645.
Widera, A., Schäfer, H. (1980), *Mater. Res. Bull. 15*, 1805–1809.
Winter, J. K., Ghose, S. (1979), *Amer. Mineral 64*, 573–586.
Wittels, M. C., Sherrill, F. A. (1957), *J. Appl. Phys. 28*, 606–609.
Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. C., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q., Chu, C. W. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 908.
Yamaguchi, G., Suzuki, K. (1968), *Bull. Chem. Soc. Japan 41*, 93–99.

一般阅读资料

Aronsson, B., Lundström, T., Rundqvist, S. (1965), *Borides, Silicides and Phosphides*. London: Methuen.
Bevan, D. J. M. (1973), in: *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4. Oxford: Pergamon, pp. 453–540.
O'Keeffe, M. (1989), *Structure and Bonding 71*, 161–190.
Pérez-Mato, J. M., Zúñiga, F. J., Madariaga, G. (1992) (Eds.), *Methods of Structural Analysis of Modulated Structures and Quasicrystals*. Singapore: World Scientific.
Schubert, K. (1864), *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*. Berlin: Springer-Verlag.
Wadsley, A. D. (1964), in: *Non-stoichiometric Compounds*: Mandelcorn, L. (Ed.). New York: Academic Press.
Wyckoff, R. W. G. (1963), *Crystal Structures*, 2nd edn., Vol. 1. New York: Interscience.
Wyckoff, R. W G. (1964), *Crystal Structures*, 2nd edn , Vol. 2. New York. Interscience.
Wyckoff, R. W G. (1965), *Crystal Structures*, 2nd edn., Vol. 3. New York: Interscience.
Wyckoff, R. W. G. (1968), *Crystal Structures*, 2nd edn., Vol. 4. New York: Interscience.

2 氧化物陶瓷

James D. Cawley
Department of Materials Science and Engineering,
Case Western Reserve University, Cleveland, OH, U. S. A.
William E. Lee
Department of Engineering Materials, University of Sheffield, Sheffield, U. K.
(黄校先　施鹰译　郭景坤校)

目录

符号与缩语表

c/a	晶格参数比
C/S	氧化钙与氧化硅的比值
K_{1C}	断裂韧性
T_m	熔化温度
λ	波长
BOS	碱性吹氧炼钢
CMC	陶瓷基复合材料
CMS	钙镁橄榄石
DS	直接固化
EFG	定边喂膜生长
f.c.c.	面心立方
i	填隙子

LHFZ	激光加热悬浮区
LPS	液相烧结
MOR	断裂模量
PLZT	锆钛酸铅镧
PSZ	部分稳定氧化锆
RT	室温
SEM	扫描电子显微镜
TEM	透射电子显微镜
TZP	四方相氧化锆多晶体
V	空位
XRD	X 射线衍射
YAG	钇铝石榴石
ZTA	氧化锆增韧氧化铝

• p. 50 •

2.1 引　　言

1991年世界工业陶瓷的产值约为730亿美元。工业陶瓷可分为几大类，见表2-1，其中氧化物玻璃所占的产值超过1/2，这一重要的领域将在本丛书的第9卷中阐述。其余领域可进一步分为表2-2中所列的若干重要的范畴。该表格说明了以下几个要点。首先，全世界的陶瓷产品占统治地位的是氧化物陶瓷。至于由非氧化物制作的产品，如工程陶瓷，它们在现有陶瓷产品中所占的百分比是小的。然而人们发现非氧化物确实在一些领域能得到合适的应用，如电子和耐火材料领域，可是这两个领域目前仍被氧化物所支配。第二，单一氧化物和多组分/多相组成系统两者都是重要的。在复杂的“三元”组成系统(往往是非平衡态)中，为了了解各组分自身的有效作用，研究结构-工艺-性能的关系是重要的。因为从这一意义上说，从多组分体系得到的一些原理同样适用于单一氧化物。最后，氧化物陶瓷的应用取决于不同的性能：电性能(或作为无源元件，如氧化铝基片和电瓷，或作为有源元件，如氧化锌用于制造可变电阻的一种半导体氧化物)；热性能(陶瓷纤维隔热和耐火材料)；耐腐蚀(耐火材料、白瓷)；力学性能(结构陶瓷，如氧化锆增韧的氧化物、结构粘土制品)；光学性能(硬质瓷和电光陶瓷，如$LiNbO_3$，PLZTs)；磁性(用铁氧体制作的永磁体和电磁体)。虽然将“传统”陶瓷和“先进”陶瓷区分开来已经变得很普遍了，但从前面列举的性能和结构-性能之间的关系上看不出这一人为的分类，在此我们将不作这样的区分。

• p. 51 •

表2-1　工业陶瓷产值的份额(以美元计)

(根据 The August 1991 issue of Ceramic Industry, Business News Publishing Co., Solon, OH)

类别		美元(×10亿)
玻璃	56%	41.5
先进陶瓷	19%	13.6
搪瓷	10%	7.4
陶瓷器皿	8%	6.1
耐火材料	7%	4.9

表2-2　晶态陶瓷分类产值(以美元计)

(根据 The August 1991 issue of Ceramic Industry, Business News Publishing Co., Solon, OH)

类别		美元(×10亿)
先进陶瓷		
电容器电子		
基板和封装	48%	6.5
其它电子陶瓷	17%	2.3
电瓷	12%	1.6
工程陶瓷	9%	1.2
光学纤维	9%	1.2
其它	4%	0.6

续表 2-2

类别		美元(×10亿)
陶瓷器皿		
地砖/墙砖	39%	2.4
卫生洁具	33%	2.0
餐具/细瓷	17%	1.0
艺术瓷具	5%	0.3
食品器具	3%	0.2
其它	3%	0.2
耐火材料		
耐火砖和型材	63%	3.0
体耐火材料	30%	1.4
绝缘纤维	3%	0.1
其它	4%	0.2
搪瓷		
一般用具	85%	6.3
卫生洁具	12%	0.9
其它	3%	0.2

本章阐述硅酸盐陶瓷这一类材料的结构-性能关系,然后以单独的章节对氧化镁、氧化铝和氧化锆进行讨论。同时探讨晶体结构和显微结构二者对性能的影响。

2.2 硅酸盐陶瓷

硅酸盐陶瓷常被归类于"粘土"基陶瓷,这是误导。原因在于简单烧成的粘土作为工业陶瓷是不常有的,且通常这些组成不含粘土;而含有与粘土密切相关但又截然不同的矿物。硅酸盐陶瓷系统被这样的事实表述得更加模棱两可:"粘土"一词既可以代表岩石(矿物聚集体),又可以代表特种矿物。这一商业上重要的陶瓷品种更正式的叙述是"三元组分"。"三元组分"的三个主要的组成部分为:层状硅酸盐、助熔剂和填料,习惯上写为:粘土、长石和燧石(石英)——由这些组分为基的组成是最普遍的。除了这三种主要的组分之外,还常常包括许多少量的组分。它们是一些暂时的相,如有机粘结剂或少量的无机添加剂。

一种精心设计的陶瓷必须在三个独立的制造阶段完全满足特定的规范。颗粒系统的流动性是成型阶段的关键,质量迁移是致密化的核心问题,物理性能(如热膨胀)决定了被烧结的陶瓷是否有合适的后期致密化工艺。支配这种"陶瓷体设计"的原则同晶体结构和显微结构有关。对于陶瓷素坯和烧成的材料而言这一点都是正确的。

· p. 52 ·

2.2.1 层状硅酸盐

层状硅酸盐是一种矿物(Klein 和 Hurlbut,1985)。这一名称来自希腊字 *Phyllon*,其意思是薄片,与天然矿沉积物的特性有关。这种矿物的特性是由这样一个事实所导致的直接结果:即这一类矿物的显微结构是由 Si_2O_5结构层同三水铝石 $Al(OH)_3$层或者同水镁石

$Mg(OH)_2$层相结合而构成。

在6个主要的品种或粘土矿物中有5种属于层状硅酸盐:高岭土、蒙脱石、伊利石、绿泥石和蛭石。最后一个主要品种海泡石(相当于绿坡缕石)被划入条形结构(Grim,1962)。

层状硅酸盐的结构和性能研究已有长期的历史,但目前仍然是一个活跃的研究领域,从事这一领域研究的矿物学家也许比陶瓷学家更多。2.2.1—2.2.3节中介绍的内容概括了大量优秀教科书中可获得的资料(Brownell,1976;Grim,1962;Grimshaw,1971;Klein,1971;Klein 和 Hurlbut,1985;McColm,1983;Norton,1976;Singer 和 Singer,1963;Van Olphen,1977;Worrell,1986),对于难于寻找或超出这些参考文献范围的材料给出了特别的引用材料。

2.2.1.1 晶体结构

为便于研究这些材料的结构,可以分析所谓的配位多面体的排列。配位多面体是由氧或氢氧基阴离子通过规则排列而形成的,其中包含已被或未被阳离子占据的空位。两个最重要的多面体是通常被硅离子占据的四面体和通常被铝离子或镁离子占据的八面体。

这两类基本的多面体可看成是按六方密堆积方式而构成的结构层中的亚单元,见图2-1a)。为了便于研究这些网络的堆积,可以将其中三种空位规定为A、B和C三种位置。A位置可以由第一层原子确定且其位置是随意的。第二个完整的六方网络在两种等价的位置上排列,即B和C位置,见图2-1b)。图中清楚地可以看到:对于A-B叠层,在A、B原子层之间存在四面体空位,其位置在B位置原子正下方。而在同样的平面中八面体间隙处于在C位置正下方。图2-1c)和2-1d)描述出了四面体空隙和八面体空隙的构型。在氢氧化镁和水铝氧中,由于只有八面体空隙被占据,故在不考虑填隙阳离子特性的条件下,通常称其为八面体结构层。

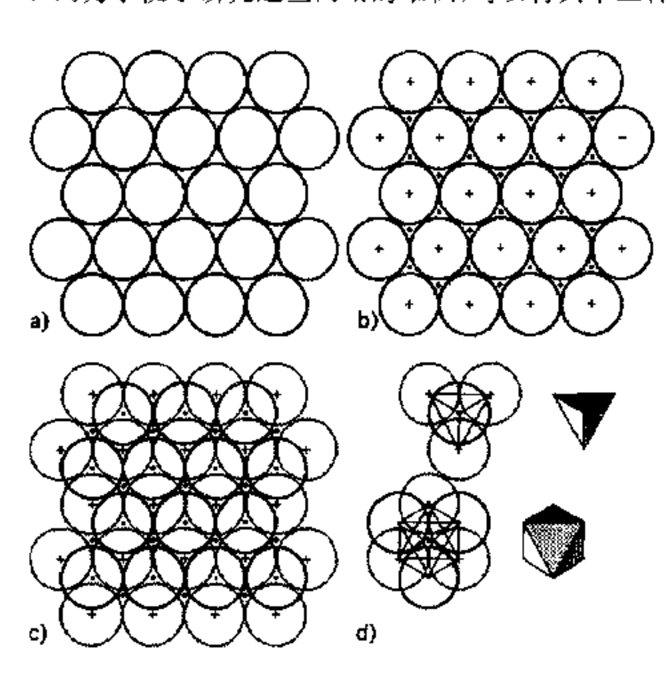


图2-1 a)硬球形原子六方紧密堆积网络。b)A、B、C三种位置的区分。A型位置由"+"代表,并与原子中心处于同一平面。B型位置由"□"表示,(处于顶端向上的三角形中),C型位置由"◇"表示。二者均处于平行于A位置平面的平面中,但在垂直方向上有$\sqrt{2/3}$倍原子间距的距离。c)由第二层原子构成的B类空隙(或C类空隙)形成四面体和八面体空隙。四面体空隙处于B类位置下方,而八面体空隙处于C类位置下方。d)四面体及八面体配位多面体

这些材料的特性之一就是其兼有离子键和共价键特性的化学键仅仅在两维方向上发生作用。造成这一事实的原因是在简单氢氧化物中的阴离子全部是负一价的OH^-。在一无限大的由两个原子层所构成的结构层内,所有阴离子都由三个八面体公用,见图2-2,

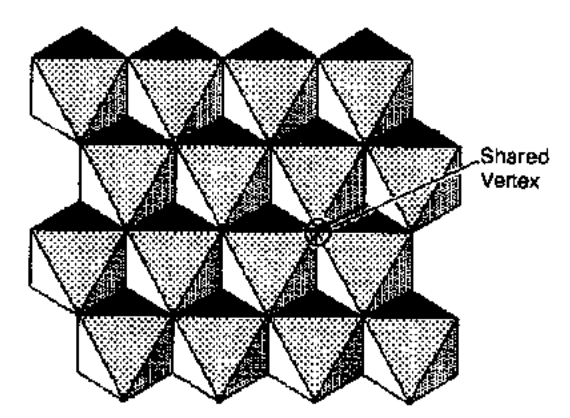


图 2-2 采用配位多面体方式所示的八面体结构层示意图，可以看到每一个多面体顶点（被一个氧原子占据）由三个八面体顶点所共享

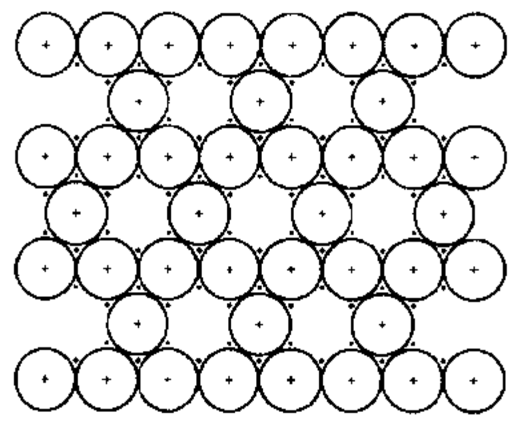


图 2-3 “穿孔”六边形密堆网络的示意图。该网络构成四面体空间构型基础，其中 A，B，C 符号同图 2-1

由于每一个八面体有 6 个阴离子与其相关联（每一个八面体有 8 个面，但仅有 6 个顶点），故一个阴离子平均可得到两个共价电子。在氢氧化镁中，所有八面体都由二价 Mg^{2+} 所占据，而在水铝氧中，只有⅔的八面体被三价 Al^{3+} 占据。故在两种情况下，含有阳离子的任意三个八面体能提供 6 个共价电子，或平均每个八面体提供 2 个共价电子。这一占有率模式使得包含有氢氧化镁结构特征的结构单元被称为“三元八面体间隙构型”，而包含有水铝氧结构特征的结构单元被称为“二元八面体间隙构型”。在第三维方向上层与层之间的结合力属于第二级或物理结合。

· p. 53 ·

在所有的层状硅酸盐中，其硅酸盐结构层附属于氢氧化镁或水铝氧结构。在 Si_2O_5 结构层中的基本单元是在无限大二维平面上排列的 SiO_4 正四面体。这些正四面体在该层内相互连接后形成六边形环，环中每个四面体都有一个共面的侧面。这些四面体的排列方式也可以被描述成六边形网络的堆垛。在此情形下，网络的基本单元被“穿孔”，即 1/6 的氧脱离了网络，剩余的氧仍保持这一六边形堆积方式，均处于位置 A（见图 2-3）。第二层排列方式是通过将氧置于第一结构层的三角形位置上来确定的，见图 2-4(a)和 2-4(b)。图 2-4(a)表明：一半的氧处于 B 位置，一半的氧处于 C 位置。在理想堆积状态和原子为硬球体的情

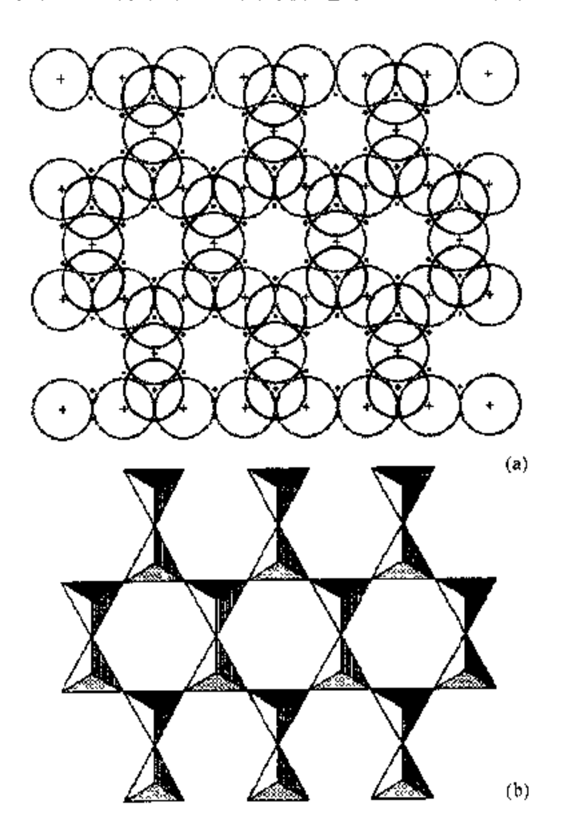


图 2-4 通过 B 型和 C 型位置上的布局来形成四面体间隙的六边形排列以完成四面体空间结构层

况下，顶端氧原子间距为基准层中氧-氧距离的 $2/\sqrt{3}$ 倍。由于在基准层中氧原子被两个四面体所共有，每一个四面体包含 1 个硅和 2.5 个氧原子，所以这一层的化学式为 Si_2O_5，其净化合价为－2。出于明显的道理，这些结构层被称为四面体层（与“八面体”层中包含有八面体和四面体空隙的情况不同，四面体层中仅包含四面体空位）。

· p. 54 ·

从概念上来讲，层状硅酸盐是通过四面体结构层和八面体结构层之间相互连接而构成的，连接过程可以看成是将四面体结构层和八面体结构层放置在一起并用四面体中的顶端氧原子来取代八面体表面的 OH 六边形环（四面体结构层中的阴离子-阴离子距离略大于八面体结构层中的相应值，故六边形环要发生小的应变来进行匹配，这一点在确定颗粒形态时十分重要）。其最终结果是与四面体结构层相连的表面上 2/3 的羟基被取代。

图 2-5 所示为通过理想晶体结构按一定方式排列后形成的两类层状硅酸盐结构。高岭土和叶蛇纹石的结构就是所谓的 1∶1 结构，即由一个正四面体结构层（硅酸盐）和一个正八面体结构层（前者为水铝氧，后者为氢氧化镁）的非对称排列所构成。叶腊石和滑石为 2∶1 结构，即由两个四面体结构层在一个八面体结构层两侧作对称排列面形成。

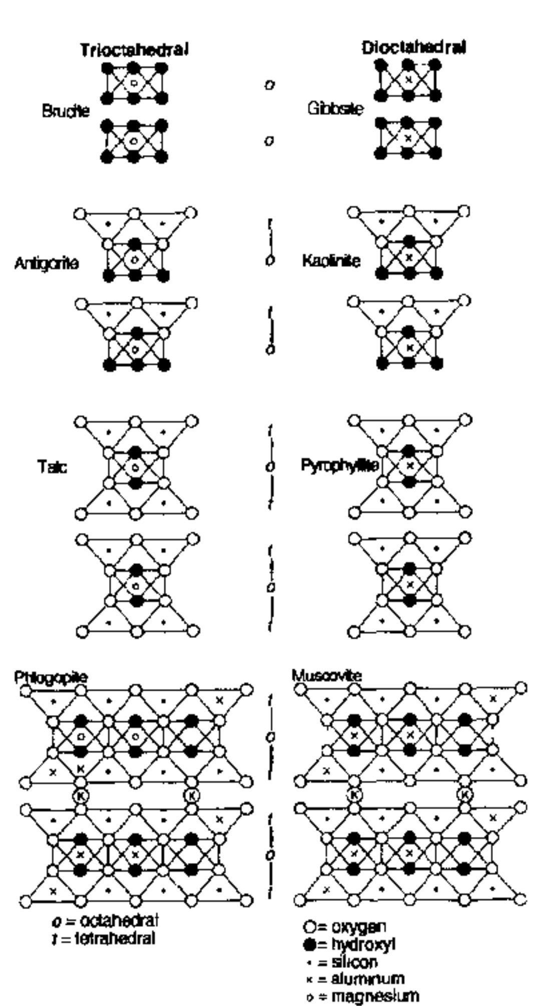


图 2-5 通过堆垛四面体结构层和八面体结构层而形成层状硅酸盐的示意图（根据 Klein 和 Hurlburt，1985）

· p. 55 ·

用化学式来表示这些材料的结构是很方便的。水铝氧可以写成 $Al_2(OH)_6$。以此作为参照并与高岭土的化学式 $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ 相比较马上就可以得到：在高岭土中存在有一层硅酸盐结构层，且 1/3 的羟基被硅酸盐结构层中的顶端氧所取代。进一步考虑叶腊石的分子式 $Al_2(Si_2O_5)_2(OH)_2$，很明显其中包含了两个硅酸盐结构层且 2/3 的羟基已被取代。对于叶蛇纹石和滑石可类似地将其化学式写成 $Mg_2(Si_2O_5)_2(OH)_4$ 和 $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$。

云母的结构则与前面所述结构有着本质的区别。其中一些铝原子在正八面体位置和正四面体位置均可出现。这经常被看成是在四面体结构层中铝原子对硅原子进行了替代。在碱金属云母中，1/4 的四面体位置被铝原子占据而在碱土金属云母中，四面体位置的一半被替代。三价铝对四价硅的替代后造成每一层带一个净负电荷，存在于层与层之间的阳离子使其得到补偿，见图 2-5。故在云母中，在层与层之间有起键合作用的离子性组分存在。

白云母的分子式可写成 $KAl_2(Al_{0.5}Si_{1.5}O_5)_2(OH)_2$，该分子式显示出在每一类结构空位处铝的相对比例（括号外的 Al 处于正常的八面体空位，而括号内 Al 处于正四面体空位），结构层之间的阳离子为钾。三元八面体构型的对应物是金云母 $KMg_3(Al_{0.5}Si_{1.5}O_5)_2(OH)_2$。在这一材料中，八面体空位均由镁离子占据，所有的铝为四配位结构。矿物云母中的珍珠云母和黄绿脆云母[$CaAl_2(AlSiO_5)_2OH_2$和 $CaAl_2(AlSiO_5)_2(OH)_2$]被称为脆性云母，因为其结构层之间的离子键具有足够的强度，不易发生解理。

对陶瓷具有重要意义的其它类型矿物可通过替代而形成 2：1 的结构类型。在四面体结构层和八面体结构层中的任意一个或在两者中进行部分替代可以得到绿石。蕴藏量最丰富的绿石（蒙脱石）的特征就是在八面体结构层中存在少数诸如 Mg，Fe^{2+}之类的二价替代组分（也许在四面体结构层中有更少量的替代）。与云母中的情形相类似，替代后的结构层中出现了净电荷，最终被层与层之间的阳离子所中和，只不过阳离子的种类不同。在云母中，层间的分离现象与环境无关，补偿离子的特性是稳定的，而在蒙脱石中层间分离强烈地受到环境因素特别是水和其他极性分子的影响。在一定的环境条件下，层间阳离子能被稳定的交换，在云母中却做不到这一点。

伊利石结构也同样基于在叶蜡石结构中的离子替代，它经常被称为水合云母。在这些材料中铝在四面体结构层中进行替代，但是替代的程度比云母小。所以，这些矿物与相应的云母相比，通常包含较少的碱金属和碱土金属离子，含较多的结合水。

绿泥石同样是含有替代层的三元八面体层状硅酸盐，但其中保持电中性的机制却不同。绿泥石的结构是包含水铝矿结构层和滑石结构层的混合层状结构。这两类结构层均被铝所替代。在滑石结构层中，1/4 的四面体空位被铝替代，产生一个负净电荷。在水铝矿结构层中，铝替代了四面体空位中 1/3 的镁。绿泥石结构是由替代过的滑石结构层和水铝矿结构层交替重叠而组成的。

· p. 56 ·

蛭石的结构与绿泥石和蒙脱石的结构相类似，其中包含了类似的铝替代滑石结构层，但起电荷平衡作用的是层间水合镁离子，而不是替代水铝矿结构层。

2.2.1.2　*矿物资源*

广义上层状硅酸盐的产生以及狭义上粘土的产生是一个包含物质增减过程的地球化学循环过程中的一部分（Millot，1978，Velde，1985）。这一循环如图 2-6 所示，可分为 5 个阶段：1）由于褶皱作用、断层作用及火山喷发，岩石被不断地带到地球表面；2）岩石中（或近表面的）的矿物由于风化侵蚀作用发生变化；3）这些矿物的一部分由于

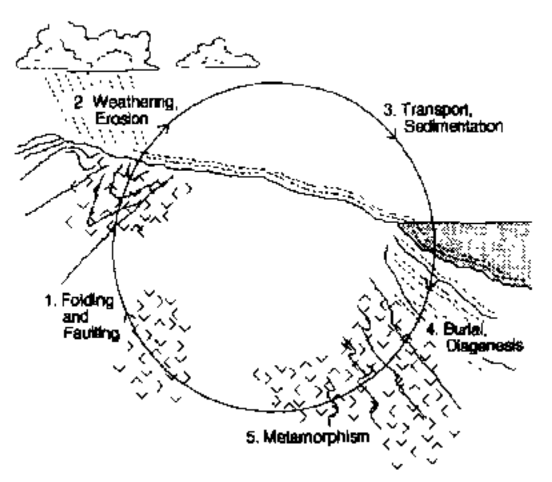


图 2-6　产生粘土矿物的地质循环过程包括 5 个阶段。(1)岩石通过地质构造过程被带到表面；(2)岩石通过机械方式和化学方式发生分解，以形成粘土矿物（残余的瓷粘土或高岭土是从这一条件下被开采的。）；(3)在风和水的作用下一些粘土碎片发生输运过程（形成球形粘土沉积。）；(4)粘土矿物沉积下来，并发生岩化作用（形成燧石。）；(5)发生变质作用来结束整个循环（根据 Millot，1978）

各种因素的作用如风或水被传输；4）最后这些矿物沉积下来并被覆盖；5）逐渐转变成沉积相并发生结构改变以完成循环。尽管同任何生物的生命延续时间相比，这一地质循环所需时间相当长，但从原理上理解 2，3，4 阶段有助于解释在陶瓷工业中所开采粘土的特性。这一循环所造成的一个有利条件是层状硅酸盐均处于地球的表面附近，有利于它们的稳定开采。

被带到表面的典型原生岩石为花岗岩（是长石、云母和石英的混合物）和玄武岩（主要为角闪石、辉石和橄榄石）。风化和侵蚀作用使这些材料在物理和化学性质上发生改变。物理变化主要是矿物的破碎作用，使其产生非常细的颗粒，同时显示出非常大的比表面积。主要的化学效应是阳离子从矿物中被浸析出来，并沿图 2-6 底部到顶部的路线发生移动。一般说来，水解作用按以下顺序来取代阳离子：Na，K，Ca，Mg，Fe。Si 和 Al。浸析作用的最终产物是铝土矿，即氢氧化铝和含硅、含二价铁杂质的混合物，在湿热条件下容易得到它们。

长石（将在 2.2.2 节中更进一步讨论）的高岭土化过程经常被当作一个范例来讨论，其总的化学反应可以写成正长石（$KAlSi_3O_8$）与水和二氧化碳的反应，即

• p. 57 •

$$2KAlSi_3O_8 + CO_2 + 2H_2O \rightarrow Al_2(Si_2O_5)(OH)_4 + 4SiO_2 + K_2CO_3$$

事实上（Keller，1982），高岭土可通过各种原生材料在不同的风化侵蚀作用条件下得到。Robertson 和 Eggleton（1991）利用高分辨透射电镜分析了在部分及完全风化的土壤样品中高岭土和多水高岭土的形成过程。有证据显示发生了白云母到高岭土的局部规整转变。图 2-7 所示过程为：通过质子交换，使前面 10－20nm 的硅酸盐层发生剥离，将 2：1 型的层状硅酸盐转变成为 1：1 型。从这一机理我们可以得到一个暗示，即附属矿物如云母，最终倾向于与粘土相混合，要将其从粘土中分离是很困难的。

人们认为其他层状硅酸盐是通过类似的过程形成的。表 2-3 给出了一些原生材料及其风化产物的概况。

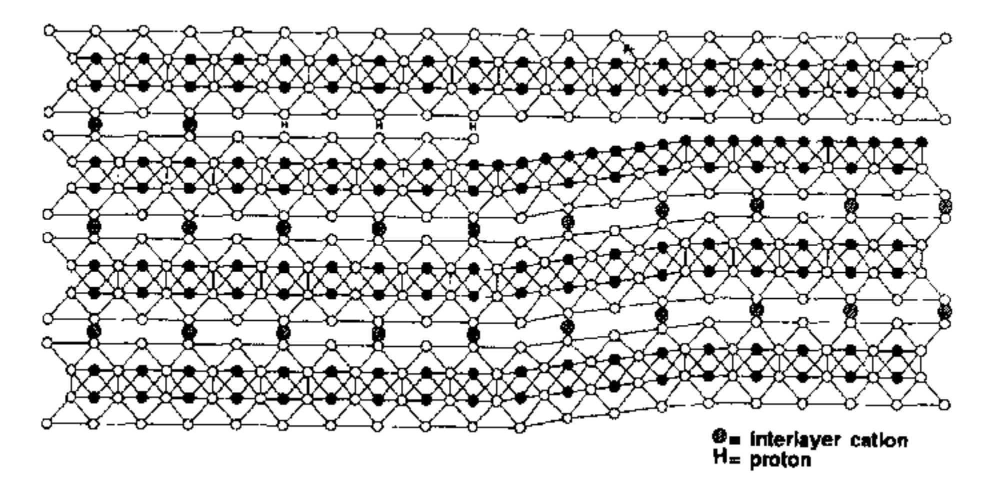


图 2-7　Robertson 和 Eggleton（1991）提出的白云母向高岭土的局部规整转变示意图。其中在层间阳离子被浸析出来后，发生了一四面体层的剥落

表 2-3　火成岩的组成以及它们的分解产物(Worrall,1986)

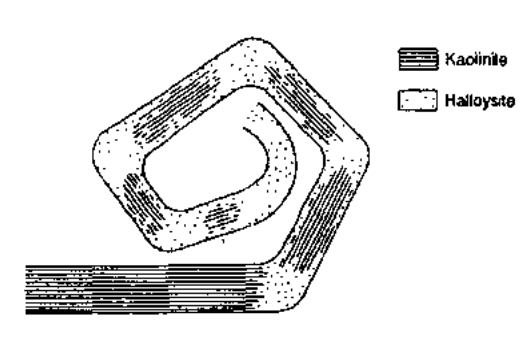
矿物	分子式	表现形式		可能的分解产物
		花岗岩	玄武岩	
正长石	$KAlSi_3O_8$	70	10	高岭石胶体二氧化硅 K_2CO_3
钙长石	$CaAl_2Si_2O_8$	70	10	高岭石胶体二氧化硅 $CaCO_3$
石英	SiO_2	25	—	未改变
角闪石	$(Na,K)_2(Fe^{2+},Mg)(Fe^{3+},Al)_4Al_2Si_6O_{22}(OH)_2$		90	高岭石或蒙脱石 褐铁矿、赤铁矿 $CaCO_3$,$MgCO_3$胶体二氧化硅
辉石	$(Mg,Fe)SiO_3$	—	90	胶体二氧化硅,褐铁矿 赤铁矿,$MgCO_3$
橄榄石	$(Mg,Fe)_2SiO_4$	—	90	同上
白云母	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	5	—	基本无改变
黑云母	$K(Mg,Fe)_3Si_3AlO_{10}(OH)_2$	5	—	高岭石或蒙脱石 氧化铁,褐铁矿 $MgCO_3$,K_2CO_3

所谓粘土(不同与粘土矿物)是指这样一类岩石(即固结的或未固结的固态矿物质),可被定义为"主要含有水合铝硅酸盐的一组天然矿物聚集体,在充分湿润状态下具有可塑性,干燥时具有刚性。当被加热到足够高的温度时将变成玻璃状的物质"(O'Bannon,1984)。粘土的组成和性质依赖于它在地质循环过程中的年龄,例如,以高岭土矿物为基的粘土就有许多种类。

瓷粘土(高岭土)是一种通过花岗岩风化侵蚀而形成的残余粘土。所谓"残余"是指这一类粘土同原生材料处于同一物理位置,在地球化学循环过程中处于第二步。它是深层侵蚀过程的典型产物,故经常在深层矿床中被发现、矿床中含有大量的附属矿物如石英以及未转变的长石和云母。高岭土矿物本身具有很高的纯度,烧结体为白色。将高岭土从附属矿物中分离出来依靠颗粒尺寸的差异。对于粘土,经常采用液压方式开采,即水流将矿物从地下开采出来,矿物的悬浮液简单地在地面上静置使得粗颗粒的附属矿物在重力的作用下沉降下来,所得粘土具有很高的纯度,但颗粒尺寸相对较粗(1－10μm)。

· p. 58 ·

球状粘土属附属类粘土,之所以这样命名是因为最初开采过程中是被从大块的块状固体上切割下来的。它们通常是被水从其最初产生的地点,即地球化学循环的第 3 个阶段运送上来。可以利用粘土的输运行为将它按尺寸大小分类,只是最细的颗粒(＜0.1μm)才能够被从其原始产生地点长距离地输运,这一过程同样也可用来将附属矿物分类,其原因在于由于粘土及其附属矿物具有几乎相同的颗粒尺寸和密度,故附属矿物与其伴生粘土的分离要比与残余粘土难得多(有时可以采用磁场来除去含铁离子矿物)。通常普遍存在



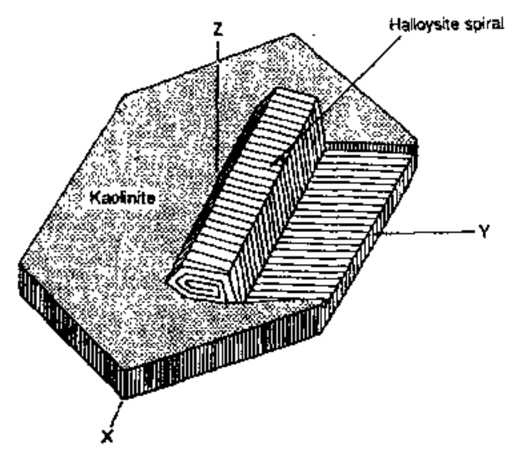


图 2-8 由 Robertson 和 Eggleton 提出的由高岭土水解形成管状水合高岭土的示意图

的附属矿物是伊利石和云母,它们是由 2：1 结构派生出来的粘土,且较瓷粘土具有更高的 SiO_2/Al_2O_3比例。这些粘土的另一个显著特点是含有较高比例的低等有机物,主要来自于植被沉积。

• p. 59 •

耐火粘土在地球化学循环的第 4 阶段产生,可将其再分成塑性耐火粘土、页岩和硬质粘土三类。这一分类是以年代和密实程度递增为分类标准的。许多耐火粘土中的粘土矿物是多水高岭土而不是高岭土。多水高岭土与高岭土具有同样的基本化学式,但它是水合物。Keller(1982)提出了多水高岭土是通过高岭土的水合作用而形成的这一理论的证据,这与耐火粘土处于粘土地球化学循环的较高阶段相一致。该转化过程包括水合高岭土从高岭土片上的剥落过程,如图 2-8 所示。这一机制直接形成了多水高岭土的管状颗粒特性:发生弯曲的驱动力是在 2.2.1.1 节中提到的硅酸盐结构层与水铝氧结构层之间的不匹配应变。对于高岭土而言,由于大量的结构层以 0.7nm 间距堆垛,弯曲现象没有出现。一旦水合作用发生,面间距将增加 40%,达到 1.0nm。随后将造成相邻结构层之间的化学键减弱,弯曲现象发生。更多的耐火级粘土包含硬水铝石 AlO(OH),其 SiO_2/Al_2O_3比例低于瓷粘土。与这些粘土共存的有机物通常以煤的一种形式存在。

其它层状硅酸盐如滑石(也称块滑石)、叶蜡石和云母也可以从自然矿床中进行开采。

2.2.1.3 特性

在此我们将考虑三类性质:颗粒(晶粒)尺寸和形状,与水的相互作用和煅烧过程中的转变。

陶瓷工业中所用的大多数水铝氧和水镁石是人工合成的。对于水铝氧采用 Bayer 法制备,而水镁石则采用海水提取法。因此,颗粒的尺寸大小和分布可以在工艺过程的沉淀步骤中加以控制,见 2.3.2 节和 2.4.2 节的讨论,而在自然过程中无法确定。

所有的层状硅酸盐都具有弱的层间结合,这对于组成矿物聚合体的晶粒形貌和尺寸有着直接的影响。所有矿物都趋向于形成具有较高纵横比的片状颗粒。在自然沉积状态下,晶粒间经常处于团聚状态。研磨和在水中的浸泡工艺可用来减少团聚体的尺寸。研磨是一种直接简便的工艺,但它的效率不高,能耗高(Shinohara,1991)。此外,通过研磨所获得的颗粒尺寸存在着一个最低极限(Kendall,1978)。

• p. 60 •

滑石和叶蜡石均为具有润滑性(有油腻感)的材料这一点充分地表明它们具有对称、非极性和层状结构。层间的结合是通过非常易于被破坏的范德瓦耳斯键来实现的。这些材料易于被开采,且可被研磨至较细的颗粒尺寸。

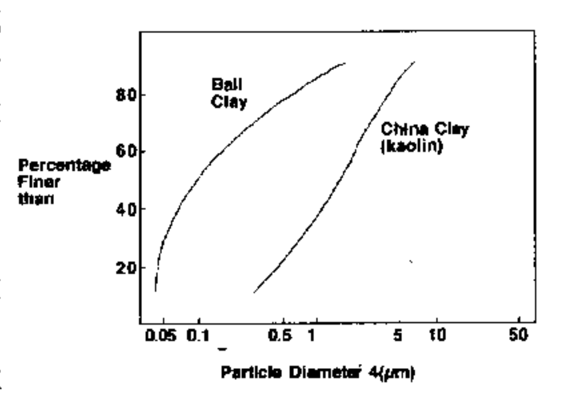


图 2-9 (a)球形粘土和(b)瓷粘土或高岭土的典型颗粒分布。球形粘土所具有的较细的颗粒尺寸是在输运过程中自然颗粒大小分类所造成的(根据 Dinsdales,1986)

1∶1 类型的粘土矿物具有极性,故存在着较强的层间键合。人们发现,它们通常以直径为数十个微米且结晶状态良好的颗粒存在。由于分级作用的结果,在球形粘土中的高岭土具有较细的尺寸。图 2-9 对残余瓷粘土和球形粘土的颗粒分布进行了比较。随着粘土的生成年代和密实程度的不同,它对于“浸泡作用”的敏感性将发生改变(Keller,1982)。一些粘土在浸泡过程可同时发生解离,产生与晶粒大小处于同一数量级的颗粒,如瓷粘土和球形粘土。对浸泡作用不敏感的粘土只能采用研磨手段来降低团聚体尺寸,燧石粘土即为典型的例子。

与球形粘土中的高岭土相类似,自然状态下的伊利石以非常细的颗粒状态存在,其平均颗粒尺寸在 0.05μm 的数量级。最细的自然粘土是具有薄片状构型的蒙脱石,在水溶液中,其颗粒厚度最薄可达 1 个分子层,直径可从 0.01μm 到 2μm。蛭石和绿泥石是片状的类似于云母的颗粒,在光学显微镜下可对其进行稳定的观察。自然界中云母以两种形式存在:片状云母(直径在 10cm 的数量级)或粉末状云母。前者可以在自然状态下进行冲压成型,而后者需进行研磨以达到所需的颗粒尺寸分布。

与水反应是粘土材料的独特性质之一。陶瓷的成型操作就取决于在加水情况下,粘土的塑性及在不断裂条件下形变的能力。可塑性是平均颗粒尺寸、颗粒尺寸分布以及颗粒间作用力本质的复杂函数。一般说来,在单独加水的条件下,矿物云母、滑石、叶蜡石、蛭石和绿泥石不能表现出足够的可塑性。高岭土粘土的可塑性行为具有各种各样的类型;粗颗粒的瓷粘土通常具有膨胀性质而细晶粒的球形粘土具有很高的可塑性。这一可塑性源于小颗粒之间的结合以及适量低等有机物的存在。蒙脱石的可塑性最高,其原因在于这一类材料中的层间键合较弱,易于发生层间分离形成非常薄的片状颗粒。

· p. 61 ·

由于层间阳离子处于“可交换”状态,蒙脱石的可塑性也被增大。当它与水接触时,水分子将渗入结构层中,使其层间距增大两倍。在膨胀状态下,吸附在四面体结构层表面的阳离子变得可接近,就可能利用盐溶液改变补偿离子的类型。例如钠朦脱石,分子式 $Na_{0.33}(Mg_{0.33}Al_{1.67})(Si_2O_5)_2(OH)_2$,可以通过室温条件下的溶液离子交换改变成为钙蒙脱石 $Ca_{0.17}(Mg_{0.33}Al_{1.67})(Si_2O_5)_2(OH)_2$。蒙脱石的可塑性受这类离子交换的影响非常大。当钠离子被取代后,可塑性明显提高。

无论是叶蜡石(蒙脱石以其为基)还是双八面体构型的滑石和蛭石都不表现出可膨胀性。目前尚缺乏对这一现象的完整解释(Van Olphen,1977)。但另一方面,有报道称蒙脱石

在工艺过程中表现出独特的柔软性。Sugahara 等人(1984,1988)采用蒙脱石粘土发展了β-SiAlON 和碳化硅铝的制备工艺流程。首先蒙脱石被用乙胺盐酸溶液处理,使乙胺同层间的碱金属离子发生交换,前者可在煅烧时排除。在清洗和干燥后,将其浸没在丙烯氰单体中并保持足够的时间。在聚合反应被引发后,单体能够渗透到结构层之间,形成非常均匀的碳分布(聚丙烯氰或 PAN)。将其在氮保护气氛下加热,发生碳热还原反应,使硅酸盐层转化成氮化硅,并与水铝氧发生扩散形成 SiAlON。由于反应物之间能够形成一个紧密型夹杂化合物结构,使得该工艺的有效转化率明显高于粘土与碳黑的机械混合工艺。近来 Seron 等人指出(1992)如果能采用核黄酸氨阳离子,可以提高碳的保留率。其直接原因是 $Cl_3N_3H_{13}^{2+}$ 离子同蒙脱石中被替代结构层之间形成了离子键合。

蒙脱石粘土还被广泛应用于悬浮剂,如在陶瓷釉料中。尽管这是一个与前面讨论内容完全不同的应用,但它的原理同样是悬浮在水中的粘土易发生分解。在这一情形下,由于蒙脱石的胶体特性,它将产生一种被称为“附着阻碍”的效应使较大颗粒的附着受到抑制。

加热对层状硅酸盐的影响也与其结构特征密切相关。在加热过程中发生的第一个变化是物理吸附水的脱除,随后为脱羟作用,或化学吸附水的脱除。对于多水高岭土而言,脱水作用发生在 50℃左右。脱水作用造成层间距的减少(从 1.0nm 到 0.7nm),同时可塑性发生明显改变。由于这一变化发生在如此低的温度,所以在运输和储存过程中其含水量经常发生改变。从工程观点来看,这类材料易发生不易控制的不利变化。与此相类似,加热蛭石将发生层间镁离子的脱水作用,所不同的是温度提高到 110℃。若加热速度很快,那么层间水转化成的蒸汽将造成结构层的剥落,使体积增大 100 倍。人们正在研究这类行为以制造隔热耐火材料。

• p. 62 •

当温度更高时,层状硅酸盐将发生分解。对于二元八面体结构,莫来石 $Al_6Si_2O_{13}$是分解产物之一,而顽辉石 $MgSiO_3$可从三元八面体结构中得到。在两种情况下,分解过程都有氧化硅产生。

自从 Le Chatelier(1987)的工作以来,人们对加热高岭土所发生的变化过程进行了广泛地研究。但直到 Brindley 和 Nakahira(1957,1959)的工作以后,才基本搞清了反应发生的顺序。最近 Brown 等人(1985)和 Maekenzie 等人(1985)总结了反应过程中的三个阶段的细节,如下所示。在 500℃条件下,粘土中的结合水消失(脱羟作用)并形成亚高岭土。亚高岭土的结构基本上呈现非晶态,包含由扭曲 Al-O 四面体构成的无水区域,其中含 12%无序分布的孤立残余羟基。Al-O 键的构型具有通常的正八面体和正四面体的对称性。

阶段Ⅰ: $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \xrightarrow{500℃}$ 亚高岭土 $+2H_2O$

阶段Ⅱ:亚高岭土 $\xrightarrow{970℃} 3Al_2O_3 + Al_6Si_2O_{13} + 3SiO_2$

缺陷态尖晶石　富铝莫来石　玻璃

阶段Ⅲ:缺陷态尖晶石+氧化硅玻璃 $\xrightarrow{1125℃} 2Al_6Si_2O_{13} + SiO_2$

莫来石　方石英

在 970℃发生亚高岭土的分解,使最终的残余羟基消失,并生成非晶游离氧化硅,结晶状态欠佳的莫来石和立方相缺陷态的尖晶石,后者的晶体结构类似于 γ-Al_2O_3。莫来石和尖晶石按先后顺序生成,其中莫来石是在规则排列的 Al-O 结构单元附近生成。对于生

成的缺陷态尖晶石是 γ-Al_2O_3还是包含有 Al_2O_3和 SiO_2的缺陷态尖晶石这一问题，目前尚有争论。MacKenzie 等进行的核磁共振研究结果支持第一种观点，而 Srikrishna 等人进行的透射电镜研究表明尖晶石相具有 $3Al_2O_3$。$2SiO_2$的莫来石组成。在 1020℃时，尖晶石相晶粒的直径约为 10－50nm。在莫来石形成初期其成分处于高铝区域，当温度升高后其中 SiO_2含量增加，趋近于 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$的组成。

进一步加热到到 1125℃，尖晶石相同无定型氧化硅反应转化成为莫来石。若在高温下保持足够时间，剩余的氧化硅最终将转变成方石英(见 2.2.3.1 节讨论)。

加热高岭土所得的最终产物是莫来石和氧化硅。天然粘土中往往含有杂质，它们将混杂在莫来石晶粒中，同时生成多组分的硅酸盐玻璃。天然粘土的煅烧温度与其氧化铝和助熔剂的含量密切相关。在氧化铝含量较高和助熔剂含量较低的条件下，需要较高的煅烧温度。

• p. 63 •

叶蜡石的分解同样需要一个很长的过程，近年来人们对其进行了探讨(Mackenzie 等，1986)。在加热过程中，该材料也经历了一系列反应，最终生成莫来石和方石英。由于叶蜡石具有 2∶1 的结构，分解产物中方石英同莫来石的比值较高。

尽管在单相高岭土或叶蜡石的热分解过程中均有方石英生成，但被释放出来的氧化硅在三维情形下的最终存在形式受到碱金属和碱土金属的影响，见 2.2.2 节的讨论。虽然云母确切地属于层状硅酸盐，但由于它具有较高的碱金属离子浓度，在陶瓷制造工业中，更多地被列入助熔剂一大类。

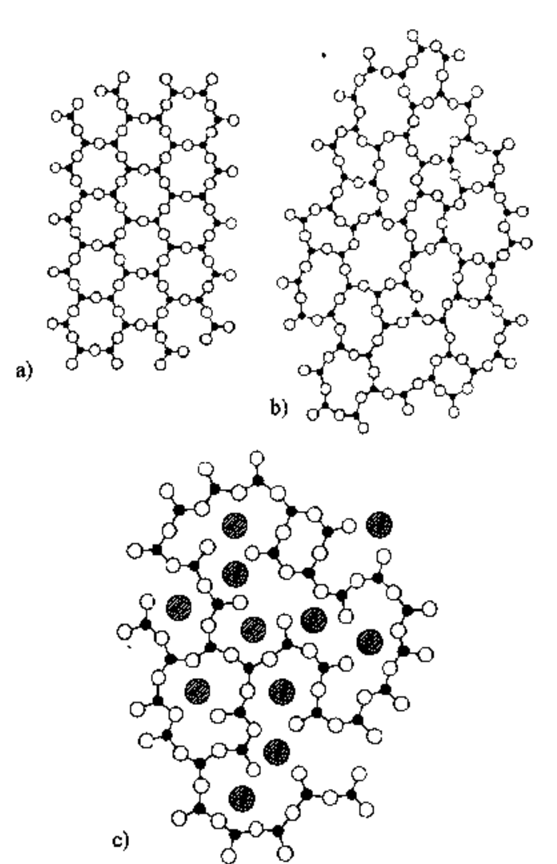


图 2-10　a)晶态物质和 b)其相应的玻璃态物质的示意图。尽管在玻璃结构中不再具有长程有序结构，但局部有序(四面体配位)和结合方式(每一个顶点由二个四面体公用)仍保持不变。助熔剂引入后结构中的结合程度下降，如图 c)所示

2.2.2　助熔剂

助熔剂被定义为“在加热过程中能促进陶瓷或玻璃体系熔化和流动的物质”(O'Bannon，1984)。对于硅酸盐陶瓷，助熔剂通常是含有碱金属元素或碱土金属元素的化合物(尽管在一些应用场合采用了离子性助熔剂如氟化物)。其作用是将玻璃中的网络结构打开。图 2-10 为助熔剂对硅酸盐玻璃结构起作用的过程的示意图。图 2-10a)和 b)显示出了同一组分条件下晶态和玻璃态物质之间的结构差异。在玻璃态结构中配位多面体被保留下来(即保留短程有序结构特征)，但结构四面体之间的连接方式变成杂乱无章的。助熔剂对玻璃结构的影响如图 2-

10c)所示。助熔剂加入后，如引入Na_2O，将产生非桥氧，使结构中连接度下降(与聚合物熔体分子量的降低相类似)。最常用的助熔剂包含碱金属，碱土金属次之。应用最广泛的助熔剂的矿物来源是长石和类长石。

• p. 64 •

长石的一般化学分子式(Griffen，1992)可以写成MT_4O_8，其中M可以是钠、钾或钙(较少情况下为钡和氨)，T代表铝或硅。T的重要性在于矿物结构中，铝、硅都处于结构四面体之中。对于云母而言，必须对配位四面体中的铝离子进行电荷补偿。在钠长石和钾长石中，分子式单元中的每一个铝离子各自能得到电荷补偿，即$NaAlSi_3O_8$和$KAlSi_3O_8$，而在$CaAl_2Si_6O_8$中的钙则对单位晶胞中的两个铝离子提供补偿。所有这些矿物都以不止一种形式的多型体存在。对于钠长石$NaAlSi_3O_8$和钙长石$CaAl_2Si_2O_8$，可以简单地通过补偿剂化合价的高低来区分，但对于钾长石$KAlSi_3O_8$，可根据结构将其分为正长石和微斜长石。尽管微斜长石是在室温下的稳定相，且它是最普遍存在的矿物，但在陶瓷文献中更多碰到是正长石。另一种具有更高钠钾含量的助熔剂是霞石，有时在报道中写成$Na_2Al_2Si_2O_8$或$(Na_3K)Al_4Si_4O_{16}$。

锂也可被用作助熔剂，但由于所需费用较高，只在有特殊要求的场合才应用它。当它替代钠离子和钾离子时，它将使硅酸盐玻璃的弹性模量、表面张力和硬度增加。(Taylor 和 Bull，1986，De Guire 和 Brown，1984)。许多锂的化合物如氯化锂和碳酸锂都是经制备得到的，但是锂的主要矿物来源是锂辉石和透锂长石。锂辉石($LiAlSiO_4$)的锂含量高于透锂长石($LiAlSi_4O_6$)。

2.2.2.1 晶体结构

在工艺过程的早期，助熔剂通常被熔化，冷却后形成玻璃。因此，助熔剂的晶体结构与最终得到的陶瓷的性能间没有直接的关系，除非在工艺过程的最后阶段玻璃相被有意识地晶化。

长石结构的突出特点是存在有四面体组成的四元环(Griffen，1992)。霞石和透钾长石矿物是构造型硅酸盐，即它们的晶体结构都是以氧化硅多型体鳞石英的结构为基础演变而来的。(鳞石英的结构在2.2.3.1节中讨论)。霞石属于辉石中的一类，具有链状硅酸盐结构。在硅酸盐链上，SiO_4四面体以共同顶角的方式在一个方向上进行连接，与层状硅酸盐中的二维连接方式形成鲜明的对照。

2.2.2.2 矿物资源

长石在自然界中很少以纯净矿物存在。由于钠长石和钙长石能形成彻底的固溶体系列，长石在自然界中以合金形式存在。即使正长石和钠长石只能在有效区域内形成固溶体，正长石的矿床中总含有一定的钠长石。霞石正长岩是正长石、钠长石和霞石与少量杂质的混合物。表2-4比较了典型的矿物质组成(有些武断地称其为苏打长石和钾长石)和矿石组成。

这些材料通常被研磨成较粗的粉末，大约在70到100μm的数量级，使其能在陶瓷(或玻璃)生产中使用。

• p. 65 •

2.2.2.3 特性

熔体形成玻璃的趋势大小与其粘度密切相关。一般说来，熔融的长石具有相当大的粘度，其原因在于液体中存在有聚合硅-铝-氧四面体(Barth，1969)。尽管碱金属长石的熔点较低，但它们产生液体的粘度比钙长石高得多。对于钠长石来说，这一现象可作为其熔体具有较高聚合度的证据。对于钾正长石来说，其原因在于生成了白榴石 $KAlSi_2O_6$ 晶体。在所有情况中，玻璃相都是在陶瓷工艺中普通采用的降温速率条件下生成的。

表 2-4 助熔剂的化学组分(Dinsdale，1986)

氧化物(%)	矿物			原料			
	长石			钾	钠	Cornish*	Nepheline-
	正长石	钠长石	霞石	长石	长石	石	正长石
K_2O	16.92			11.9	2.2	4.6	9.8
Na_2O		11.82	21.81	2.8	8.0	3.7	7.4
Al_2O_3	18.31	19.44	35.89	19.0	19.9	12.0	24.0
SiO_2	64.76	78.74	42.30	65.8	67.2	76.0	57.0
K_2O+Na_2O	16.92	11.82	21.81	14.7	10.2	8.3	17.2

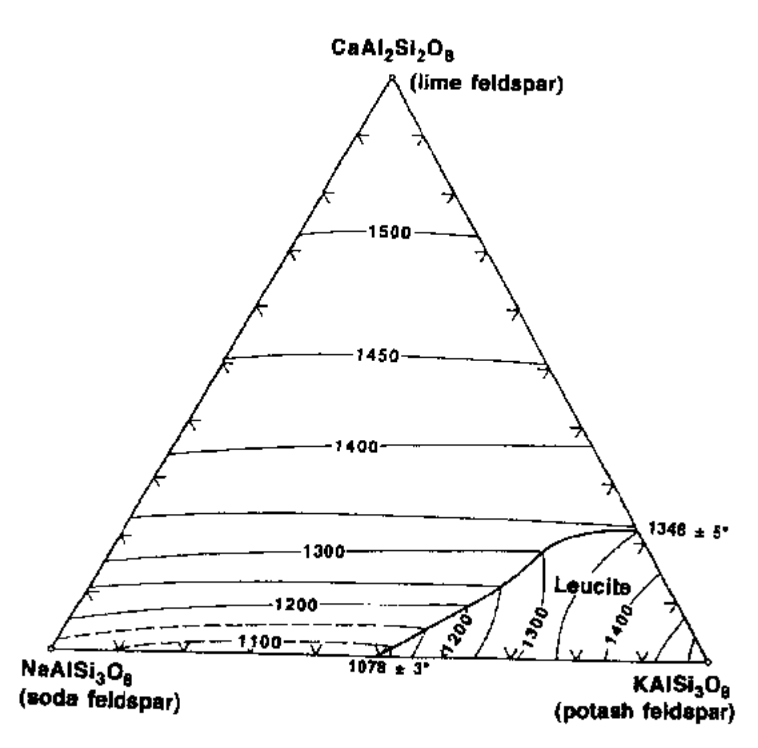


图 2-11 钙长石-钠长石-钾正长石的假想三元系统相图

· p. 66 ·

如图 2-11 的相图所示，钠长石的熔点低于钾正长石，但钙长石加入后，钠长石的熔点增加，而钾长石的熔点降低(钙长石含量为 22%时降至最低)。类似的，组分为钠长石和钾长石各 50%的混合物的熔点低于其中任何一个组分。

人们经常将不同的助熔剂进行混合，并利用其低共熔点。含钾的矿物与长石共同使用时是非常有效的助熔剂，原因在于二者之间能在很低温度条件下形成低共熔点。

2.2.3 填料

硅酸盐陶瓷中使用的大多数填料在工艺过程中不发生不可逆变化，因此，准确地讲填料可以被看成工程复合材料中的分散相。所得陶瓷的性质与填料的性质和相对体积分数之间具有非常紧密的联系。最常用的填料是氧化硅（无论是石英还是方石英），其它用作填料的材料包括氧化铝、莫来石（经常以煅烧过的粘土-氧化铝混合物形式存在）、硅灰石和锆英石。

2.2.3.1 晶体结构

从朴素的观点来看，氧化硅 SiO_2 是最简单的硅酸盐矿物，但它是一个相当复杂的材料。在不同的温度和压力下，它存在 6 个已知的平衡态多型体。在硅酸盐陶瓷中，人们对

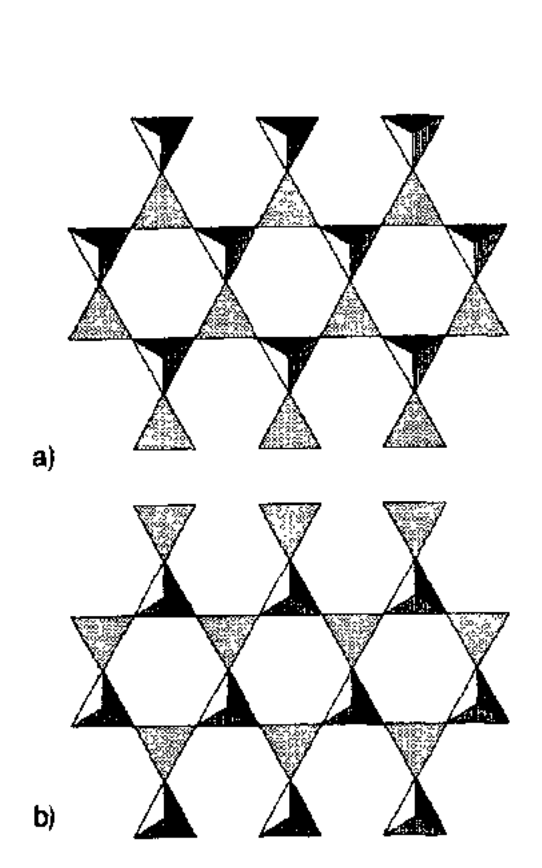


图 2-12 a）四面体的六边形孔状网络，将其进行堆垛可形成鳞石英和方石英结构，其中相邻四面体的顶点原子处于相反方向。b）B 型结构层，可与 a）中所示 A 型结构层交替堆垛形成鳞石英高温晶型。B 型结构层可以通过 A 型结构层经简单转变而得到

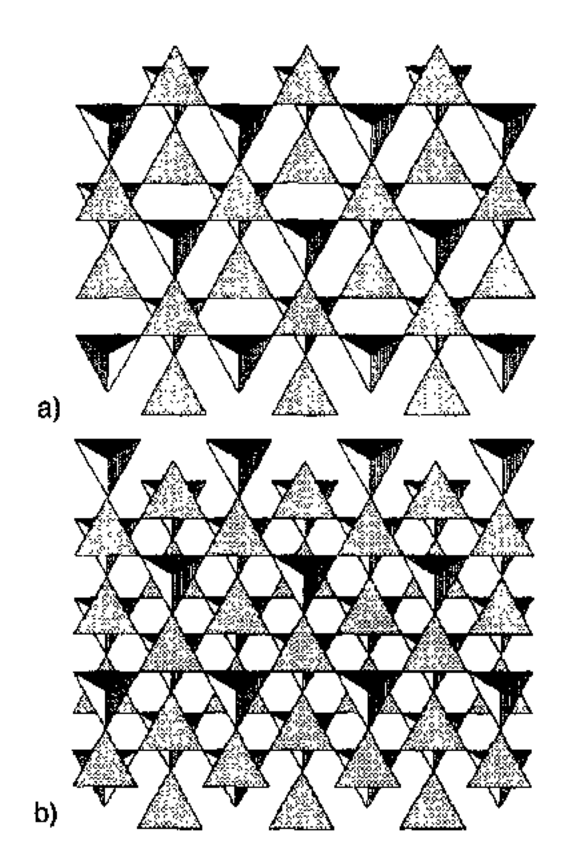


图 2-13 四面体的六边形网络通过堆垛形成方石英的高温构型。a）由 A 型和 B 型结构层构成的二层堆垛，在此结构中要从 A 型结构层得到 B 型结构层，在转变发生后还要有一个 180℃的旋转。b）由 A 型、B 型和 C 型结构层构成的三层堆垛，其中包含了方石英的单位晶胞，另一个 A 型结构层可在它上面继续连接

于结晶形式感兴趣的是石英、鳞石英和方石英。每一个平衡态除了自己本身外还各有一个亚稳定态。另外，玻璃态的（或熔融）石英玻璃的性质与晶态石英有相当大的差别。

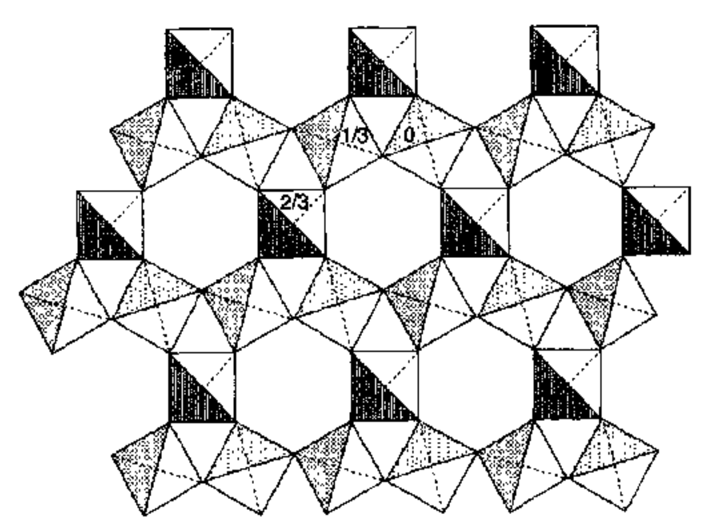


图 2-14 石英的结构可将其看成是四面体的双螺旋结构。在本图中，投影是在垂直于螺旋轴的平面上得到的，且四面体的取向使得它们在该平面上的投影为正方形

尽管鳞石英和方石英都是具有网络状结构的硅酸盐（三维方向上的离子键/共价键结合），它们二者的结构都可以由四面体所组成的六边形网络来组成。但是，与层状硅酸盐形成对照，其相邻四面体的顶点氧原子所处的方向相反，如图 2-12a）所示。两种结构之间的差异与金属 f. c. c. 和 h. c. p. 结构间的差异相类似。图 2-12 所示为 SiO_4四面体的 A-B 堆垛情况，形成鳞石英结构。图 2-13 显示了 A-B-C 堆垛过程的后两步，最终形成方石英结构。在上述两个示意图中，添加结构层将导致原有结构层的重复。石英的结构与鳞石英和方石英有着显著的差别。与把后两者结构描述成结构层的堆垛所不同，石英的结构（Griffen，1992）被描述成四面体的双螺旋结构，如图 2-14。

· p. 67 ·

在大气压力下，以上每一相在特定的温度区间内处于稳定态。除了图 2-12、图 2-13 和图 2-14 所示的结构之外，还存在具有较低结构对称性的派生结构，可将其看成是高温相结构的扭曲形式。通常提到的氧化硅多型体是：α 和 β-石英，高温、中温和低温鳞石英及高温、低温方石英。故在对包含有氧化硅的陶瓷体系进行热处理时，其同质多晶转变是一个应考虑的重要方面。图 2-15 总结了氧化硅同质多晶体的转变情况。

· p. 68 ·

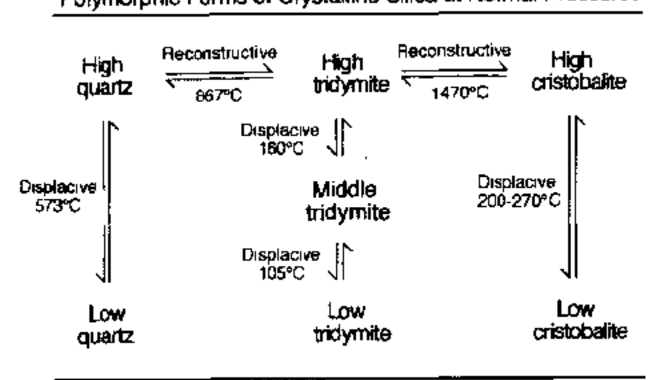


图 2-15 氧化硅同质多晶转变的总结

硅灰石 $CaSiO_3$、镁橄榄石 $MgSiO_4$和锆英石 $ZrSiO_4$的结构都很复杂。对它们而言，硅处于四面体配位中心。硅灰石中的四面体在无限一维方向上形成长链，链与链之间由钙离子通过不规则的八面体配位构型相连接（Klein 和 Hurlburt，1985）。锆英石中的四面体均独立存在，并与 ZrO_8十二面体通过公用边形成三维结构（Griffen，1992）。本卷第 1 章已讨论了氧化铝和莫来石的

晶体结构。

2.2.3.2 矿物资源

氧化硅以多种形式存在(Worrall,1986,Klein 和 Hurlbut,1985),石英是最普通的构型。其来源包括砂石、砂岩、硅岩、石英岩和燧石。砂石是一种广泛存在且被人们所熟悉的材料,具有商业价值的矿床需具备足够的储量和高纯度。砂岩是一种沉积岩类,可被容易地研磨至晶粒大小的颗粒尺寸。石英岩是一种从砂岩演变得到的亚稳态岩石,具有互锁状晶粒的特征。造成这一现象的原因是溶解和再沉淀反应。硅岩是石英岩的一种存在形式,经常处于煤层中,常含有粘土矿物。燧石是一种发现于白石 $CaCO_3$矿床中的附属矿物,被称为隐态石英(其单颗粒太小,无法在光学显微镜下分辨出来)。

鳞石英和方石英二者在自然界均有存在,但仅限于火山喷发物中。它们二者是陶瓷中的普遍成分,来源于不可逆的重建型转变。

硅藻土是氧化硅的一种不常见的存在形式。它是一种包含有硅藻骨骼化石的沉积岩石,具有高的含硅量,体积密度低、比表面积大、耐磨性差。这种材料可在隔热耐火材料的制备中得到应用。

硅灰石是一种具有变形结构的岩石。近来成为陶瓷中的一类重要矿物。它是一类软矿物,可被开采和粉碎至微晶大小的尺寸,形状为板条形,说明它具有链状硅酸盐晶体结构(Klein 和 Hurlbut,1985)。

锆英石可在世界范围内从矿砂沉积中开采(Adams,1989)。氧化铝是人工合成材料,其制备将在 2.4.2 节中讨论。

• p. 69 •

2.2.3.3 特性

氧化硅填料最重要的特性是其独特的热应变性能。一般情况下,热应变源于两个方面,即热膨胀(源于离子对间势能的非简谐性)和相变或多型体转变,它们都与所用氧化硅的特定构型有关。

将重建型转变与位移型转变区分开来是非常重要的。前者需要把原来的化学键断开,结构四面体重新排列。而后者只需把原来的化学键弯曲,在拓扑结构上保持不变。在基本结构(石英、鳞石英、方石英)之间的转变均为重建型转变。因此这些过程进行得十分缓慢,且需要热激活。石英向方石英的转变可在高温退火条件下进行,但方石英向石英的转变却不能发生,原因在于这一转变的速率太慢,也就是说在这一温度区域内,方石英是热力学稳定的。对于白瓷器皿来说,煅烧的时间太短以致于重建型转变来不及充分进行。但对于在 1400℃以上温度烧成的氧化硅耐火材料而言,情况则不是这样。在高温条件下使用过程中也有大量的石英转变成鳞石英和方石英,氧化钙助熔剂的引入将提高转化速率。

与此形成鲜明对照的是,在多型体中的位移型转变是无法被抑制的,其速度相当快。有关这一类转变的细节是一个目前活跃的研究领域,实际上人们还在进行推测(Griffen,1992)。但是人们最感兴趣且对陶瓷工艺影响最大的是伴随着 α-到 β-石英,低温型到高温型鳞石英以及低温型到高温型方石英转变所发生的体积变化。石英的摩尔体积随温度变化一直保持稳定,只有在 573℃发生相变时才产生 1%的体积突变。有趣的是,高温型石英

的热膨胀系数为负值。鳞石英在105℃处有一个较小的位移型体积变化，但在575℃以上也表现出负膨胀性质。方石英的取代型转变发生在215℃处的低温，其体积变化约为3%，远远高于其它两种多型体。

其它填料的热膨胀同样是一个非常重要的性质。在人们感兴趣的温度范围内，锆英石、莫来石、硅灰石和氧化铝都具有较低的热膨胀系数，其值从4.5到8.8×10^{-6}/℃。所不同的是：因为镁橄榄石具有高的热膨胀系数，同时不发生相变，可被用作特殊用途的填料。

填料的其它重要性质有折射率、半透明性以及低损耗电绝缘材料所要求的介电常数和低损耗角。

2.2.4 三元组分

许多三元组分体系在商业上具有重要意义。特定材料体系的设计往往是通过协调工艺要求和所需性能来实现的。

· p.70 ·

大多数氧化物陶瓷（除玻璃）的工艺过程以粉体技术为基础。粉体处理技术的一个特点是有关的几何信息与致密化过程和显微结构形成过程无关。在整个工艺过程中有三个基本步聚：i)粉体混合物，有时悬浮在液体中，形成所需的形状，ii)成型坯体进行煅烧，iii)煅烧过的部件上釉。起始原料的结构、煅烧过程中发生的化学反应以及最终的显微结构对成品的性质都有重要的影响。Phelps(1976)和Lehman等人(1984)指出：对于一个三元组分进行彻底的表征需要对以下性质进行测定：平均化学组分；每一种矿物所占的百分比；颗粒尺寸分布；胶体含量和有机物含量。讨论以下几个三元组分家族就足以说明每一种材料对整个体系的影响。

2.2.4.1 粘土-石英-长石

在这一常见体系中有许多情况变化出现。在该体系中采用“三元”的称谓在某种程度上是一种误解，因为通常我们把球形粘土同瓷土分开计量，所以需要有四个独立的变量来确定整个体系的组分。提高球形粘土的相对含量将使体系的可塑性和素坯强度增加，但由于含铁矿物的污染会导致变色现象的发生。在首先要求素坯强度高而颜色次之的应用场合下，可以采用较高含量的球形粘土。高压绝缘子就是一个大量采用球形粘土的实例(Norton,1976)。它们被挤制成大的圆柱体状，直径0.5m，长度为1.5m，然后在素坯状态下进行加工以形成肋条，此时素坯强度是至关重要的。而细瓷土的应用场合则截然相反，审美因素占据了首要位置。瓷土被应用在这些场合，原因在于它几乎是由单一相组成（与球形粘土不一样），没有含铁固溶体物质存在（与绿石和伊利石相类似）。

三元组分体系在热处理中的成熟过程是一个复杂的过程，从平衡观点来看，人们无法理解它。在许多三元组分中，填料被认为是化学惰性的，通常这是由极慢的动力学过程所造成的，而不是热力学平衡的结果。粘土分解后形成莫来石，并释放出氧化硅，与长石（其它助熔剂）结合形成玻璃态。石英填料在加热过程中经历了一个位移型转变，同时有一部分变成了鳞石英和方石英，并缓慢地溶解在玻璃中。烧成后陶瓷的最终显微结构包含未改变的填料（实际上在加热和冷却过程中填料已发生了位移型相变）、玻璃和莫来石，所以从

实质上讲烧成的陶器是包含了两种不同颗粒的玻璃基复合材料，混合定律可用来决定它的性质。

玻璃形成的程度直接影响制品的性能，如尺寸的稳定性和致密度。在诸如结构粘土制品（如大的陶瓷管和砖）等要求有高的尺寸稳定性的系统中，玻璃的形成量被控制到最低(Brownell,1974)。相反的，牙医用瓷件必须在低温下能够熔化以便与金属基底相匹配，故其长石含量超过80%。

• p. 71 •

对于烧成陶瓷的性能而言，玻璃的物理性能显然是至关重要的。控制玻璃性质如强度和热膨胀系数的一个手段是控制长石中钾钠之间的比例。但另一方面，玻璃的折射率对这一比例不敏感。由正长石、钠长石和霞石正长石所得到的玻璃的折射率都在1.5左右(Kingery等，1976)。这一情况可同石英填料中的任何一种晶型相匹配（石英、鳞石英和方石英的折射率分别为1.55，1.47和1.49）。莫来石的折射率较高，达1.64，但大多数光线的散射是由残余气孔造成的。烧成后具有较低气孔率的材料呈半透明状。

石英的作用是增加有效热膨胀系数。由于制品需要上釉，所以在冷却过程中要求有高的热应变。釉层可定义成涂覆在烧成陶瓷制品表面的薄的玻璃相涂层。许多情况下釉层中含有相当体积分数的结晶相。釉层除了装饰作用之外还能起许多作用。具有合适釉层和陶瓷其强度有明显的提高，表面更光滑，气体和液体无法透过它，抗腐蚀能力得到提高，对于某些电子瓷件还具有半导体性质(Taylor和Bull,1986)。

釉层往往被设计成为在使用过程中处于残余压压力状态。其压应力状态是在釉料凝结后的冷却过程中形成的。如果基板的有效热膨胀系数高于釉料，可使釉层获得残余压应力状态。但这种情况往往不多，其原因通常是釉料中助熔剂的含量高于基板，大多数助熔剂能提高热膨胀系数。釉层和基板之间的热膨胀失配受到二者中氧化硅含量的强烈影响。增加任何一处的氧化硅含量都将引起釉层中残余压应力的提高。这一点似乎自相矛盾。但当人们认识到釉层中的氧化硅为玻璃，使热膨胀降低而基板中的氧化硅呈晶相时，就不难理解了。

在冷却过程中伴随着β向α石英转变过程所发生的体积收缩有助于增加陶瓷的热膨胀系数，并获得所需要的状态。当釉料在573℃以下发生熔融时，方石英为合适的多型体，因为在215℃时它就发生了位移型转变。此时，燧石是石英的首选结构形式，因为它向方石英转变的动力学过程非常迅速(Worrell,1986)。

将位移型相变作为调整热膨胀行为的手段所带来的负面效应是导致力学性能下降。石英（或方石英）的突然收缩会导致微裂纹的形成(Warshaw和Seider,1967)。研究人员发现，产生微裂纹的程度和种类取决于颗粒尺寸，随着微裂纹的出现，石英对热膨胀系数的影响效果逐渐减少。在大小为80－150μm的石英颗粒产生微裂纹的情况下，最终热膨胀系数不受影响。当石英颗粒尺寸下降到25μm时，材料强度增加，但进一步降低石英颗粒尺寸，强度不会继续增加。

2.2.4.2 粘土-氧化铝-长石，粘土-锆英石-长石

根据所选填料的不同，三元组分的性质会发生很大的改变。尽管石英价格便宜，且能满足人们所需的性能，但有时人们还采用其它的填料。

· p. 72 ·

采用氧化铝代替石英后烧成陶瓷的强度增加(Warshaw 和 Seider,1967,Dinsdale,1986),但同时密度增加,降低了透光性和有效热膨胀系数。氧化铝的密度 3.96g/cm³,大约比石英密度 2.65g/cm³ 高 50%,所以在填料重量分数占 50%的三元组分中,会发生明显的密度差异。同时由于氧化铝的折射率 1.76 较高,导致内部光线散射程度增加,体系的透光性下降。热膨胀系数下降的原因是氧化铝具有较低的热膨胀系数且不发生相变。同时这一特性对釉料提出了特殊的要求。电瓷(用作电绝缘子陶瓷)就是以氧化铝为基的具有高强度的陶瓷组分得以应用的一个场合(Moulson 和 Herbert,1991)。

锆英石具有更高的密度(4.68g/cm³)、更高的折射率(1.95)和较低的热膨胀系数,约为氧化铝陶瓷的一半。事实上,陶瓷工业中锆英石最普遍的用途是用作分布于釉料中的结晶相。在这一用途中,锆英石的引入使热膨胀系数下降,提高釉料的不透光性和耐腐蚀性能(Taylor 和 Bull,1986)。锆英石同时能与过渡金属和稀土金属形成替代型固溶体,导致发展出了众多系列的锆英石陶瓷颜料(Taylor 和 Bull,1986)。以锆英石为基的陶瓷能在低损耗电绝缘子(Grimshaw,1971)和耐腐蚀耐火材料(Chesters,1973;Adams,1989)上得到应用。含锆英石的陶瓷组分表现出优良的抗热震性能,其制品具有低热膨胀系数和高热导率。为了增加体系的可塑性,通常在这一类组分中引入球形粘土和蒙脱石粘土。

2.2.4.3 叶蜡石-滑石基组分,粘土-硅灰石-霞石正长石

叶蜡石、滑石和硅灰石在砖瓦和电瓷(二者均为产值 10 亿美元的工业材料)的生产上都得到了广泛的应用。在砖瓦的生产中对其尺寸有很精确的要求,通常在工艺过程中要求制品的收缩量达到最小,一般采用选择合适的原始原料和控制烧成制度来达到这一要求。这样使得大多数砖瓦在烧成后呈多孔状。对于电瓷来讲,尽管它的组分相似,但其致密度很高,目的在于获得高强度和可再现的电性能。

在 1000℃时叶蜡石分解产生粘连状方石英晶体和莫来石,其烧成收缩可忽略不计(Grimshaw,1971)。伴随方石英相变而产生的热应变有助于上釉。白色的叶蜡石含有相当数量的绢云母(极细晶粒的白云母)和石英,同时含有少量高岭土(Reiger,1992),是目前被有效开采的二元组分。

· p. 73 ·

目前生产的滑石基陶瓷有两种不同的类型:堇青石和块滑石(Worral,1986;Moulson 和 Herbert,1991)(这两者在某种程度上有一定的不匹配,因为堇青石是前者烧成过程中形成的主晶相,而块滑石只不过是滑石天然矿藏的一个矿物系称谓)。在两者情况下,主晶相都是烧成过程中化学反应的产物。典型的块滑石组分包含 60%－90%(按重量计)滑石、5%－8%的长石、5%－20%的粘土,另伴有 7%－8%碱土金属的碳酸盐。滑石在 1300℃以前的烧成过程中分解成顽辉石 $MgSiO_3$,其反应为

$$Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2 \rightarrow 3MgSiO_3 + SiO_2 + H_2O$$

顽辉石具有非常低的介电常数和高的热膨胀系数,可应用于电气器件(Lee 和 Heuer,1987)。

含堇青石的组分中含有高岭土粘土、滑石和低膨胀的填料。三元八面体结构和二元八面体结构的片状硅酸盐在烧成过程中发生反应生成堇青石,其反应为

$$2Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2 + 6Al_2Si_2O_5 \rightarrow 3Mg_2Al_4Si_5O_{18} + 5SiO_2 + 10H_2O$$

多晶堇青石具有非常低的热膨胀系数，可以在热震要求高的场合得到应用。但在它表面上釉是非常困难的。由于其制品具有一定的反应活性，故在烧成过程中有可能发生变形。可以通过加入惰性填料的方法来把这一现象减少到最小程度。为了获得低的热膨胀系数，莫来石、煅烧过的粘土（烧成的粘土制品经粉碎后被循环使用，称之为熟料）(Worrall，1992) 或锆英石(Grimshaw，1991)都被用作填料。透闪石是人们愿意采用的初始原料(Johnson，1992)，这种材料含有 30%－50%棱柱状的透闪石 $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$，有助于干压成型。

由于燃料费用的上升，促进人们致力于缩短烧成时间，降低烧结温度，这使得硅灰石成为一种日益重要的填料(Reiger，1992)，特别是在工业用砖瓦的生产中。典型的配方是 65%硅灰石（按重量计）、30%瓷土和 5%的霞石正长岩(Sainamthip 和 Reed，1987)。硅灰石既作为霞石正长岩的辅助助熔剂，又作为填料。粘土和硅灰石之间的反应生成一定量的钙长石。在其结构未处于平衡态的条件下，反应的程度取决于烧结进程。对于叶蜡石体系，其优点之一就是烧成收缩非常小，约为 1%左右。

2.2.5 单相陶瓷的总结及其共性

硅酸盐陶瓷的晶体结构、显微结构和性能之间具有非常紧密的联系。起始原料的晶体结构不仅影响素坯的性质如可塑性，同时还影响烧成过程中显微结构的形成，例如对于由粘土-石英-初始组成的致密陶瓷中的硅来讲，尽管它们均处于配位四面体中心，但至少有三种不同的状态：在莫来石中，在玻璃基体中及以不连续晶相存在。由于这一体系组分远离平衡组分，所以硅的分布同晶体结构及初始的颗粒尺寸直接相关，其它元素的分配也都具有这一非平衡态特征。

• p. 74 •

尽管这一类材料被人们划归粘土基，但许多组分只有很少或不含粘土。同样，烧成后陶瓷的许多性质是由填料的性质和数量所控制的，而不取决与粘土含量。最后，被看成单相氧化物陶瓷的许多陶瓷，如商用 96%氧化铝基板和耐火材料，或液相烧结四方多晶氧化锆都可看成三元组分的极限情况，其讨论分别见 2.4 节和 2.5.3.3 节。

目前令人感兴趣的一个研究领域是发展这样一些体系，其素坯状态下的行为与三元组分相类似，一旦烧成后即转变成为单相陶瓷。利用胶体状氢氧化铝和氧化铝粉体的混合物来制备单相氧化铝陶瓷就是一个实例。硬水铝石和勃姆石是胶体状氢氧化铝的两种形式，后者通常由人工合成方法得到，目前已经商品化。人们已经认识到勃姆石的晶体结构容易生成高纵横比的片状颗粒，这些颗粒表现出与粘土相似的流变行为(Pierre 和 Uhlmann，1986)。由于勃姆石的颗粒尺寸小，且存在相变行为，故在工艺过程中处理它有一定难度（见 2.4.1 节），但它能极大地改善氧化铝素坯浆料的流变学行为(Chen 和 Cawley，1992；Chou 和 Senna，1987；Kindl 等，1991)。在烧结过程中，它转变成 α-氧化铝，最终生成单相陶瓷。

2.3 MgO，氧化镁，方镁石

由于氧化镁耐火材料容易获得，热导率、熔点高，特别是与石墨相结合后能抵抗碱性

炉渣的侵蚀，它被广泛地应用，特别是用于钢铁生产中。2.3.2.3 节将广泛地讨论碱性耐火材料，包括氧化镁和含碳酸镁丰富的石灰岩。而在工程陶瓷方面，致密氧化镁陶瓷很少得到应用，因为它在空气中持续稳定地水解，且没有什么性能优于氧化铝。

2.3.1 晶体结构

MgO 是具有高度离子性的晶体，Mg-O 键中离子键的比例约为 80%。其晶体结构是所有具有立方岩盐结构的陶瓷中最简单的（见第一章讨论）。MgO 的立方结构可从室温一直保持到它的熔点。与许多陶瓷不同，氧化镁不存在有害的同质多晶转变。

2.3.2 矿物资源和产品

MgO 很少以矿物方镁石的形式存在，但菱镁矿（$MgCO_3$）和白云石[$(Mg,Ca)CO_3$]的储量非常丰富。高纯菱镁矿矿石能简单地被利用。在 500－700℃条件下煅烧即可得到 MgO。氧化镁耐火材料经常被称为菱镁矿，即使它们只含有 MgO 而不含 $MgCO_3$，甚至它们不是从菱镁矿得到的。由白云石得到的 CaO，MgO 耐火材料目前仍然被广泛使用，特别是在欧洲。氧化镁的其它来源为海水、盐水及富镁盐类的沉积矿床。在美国、日本和英国大多数 MgO 来自海水。MgO 耐火材料的 67%来自菱镁矿的天然矿藏，33%由人工合成得到（Mikami，1983）。500 升海水中大约含 1kgMgO，其存在方式为氯化镁。海水可与碱（通常为石灰或浸泡的石灰岩）发生沉淀反应生成 $Mg(OH)_2$，即

• p. 75 •

$$\underset{\text{石灰岩矿石}}{(Ca,Mg)CO_3} \rightarrow \underset{\text{煅烧石灰岩}}{CaO + MgO} \rightarrow \underset{\text{浸泡过的石灰岩}}{Ca(OH)_2 + Mg(OH)_2}$$

$$\rightarrow \underset{\text{搅拌、海水}}{2Mg(OH)_2(s)} + \underset{\text{“消耗”海水}}{CaSO_4(aq) + CaCl_2(aq)}$$

氢氧化物沉淀经洗涤、过滤、干燥后，在大型旋转窑中于 750－900℃的条件下进行煅烧。

由天然矿物或源于海水中的氢氧化物煅烧得到的 MgO 的晶粒尺寸都在 1μm 以下。这样的粉末具有很大的比表面积，能同空气中的 CO_2和 H_2O 迅速反应，因此可以在体系中加入诸如 NaCl 或 NaOH 的矿化剂以促进晶粒生长，也可将矿石进行“死烧”或在高温下（1500－1700℃）进行煅烧使晶粒尺寸达到 3－4μm 以便能有效地抵抗水蒸气和二氧化碳的侵蚀。在矿石中加入氧化硅或 Fe_2O_3以及在死烧中进行部分熔融处理能够得到“烧结块状”晶粒，可作为氧化镁耐火砖及单相耐火材料制品生产中的初始原料。由海水得到的 MgO 含有足够的石灰和其它杂质，无需引入添加剂就可以制备出足够的“烧结块状”氧化镁。在质量最好的耐火材料的生产中，MgO 在高温电弧炉中 2750℃以上的温度条件下被熔化，除去具有高蒸气压且不需要的杂质组分。表 2-5 列出了用于氧化镁耐火材料制品生产的起始原料的典型性能（Brown 和 White，1986）。

采用化学手段能够合成高纯 MgO。例如，Gardner 和 Messing（1984）利用溶液蒸发喷雾分解法制备了氧化镁。它们的研究结果表明：转化率及所得粉体的团聚状态均依赖于先驱体的性质。只有当采用醋酸盐先驱体时，才可获得无团聚体的颗粒。但当采用氯化物、硫酸盐或硝酸盐为先驱体时，不是化学反应进行得不彻底，就是出现团聚状态。

表 2-5 耐火材料生产所用起始原料的物理性能(Brown 和 White,1986)

组分(wt%)	烧结 MgO 块	烧洁白云石块	电熔 MgO
MgO	96—99	39—40	97—98
Al_2O_3	0.05—0.25	0.3—0.8	0.1—0.2
Fe_2O_3	0.05—0.2	0.6—1.0	0.1—0.5
CaO	0.6—2.4	57.5—58.5	0.9—2.5
SiO_2	0.1—0.5	0.6—1.1	0.3—0.9
B_2O_3	0.005—0.6		0.004—0.01
C/S	2—4	1—5	
体积密度 ($g.cm^{-3}$)	3.4—3.45	3.15—3.25	3.5
气孔率 (Vol%)	2—3	5.5—7	0.5—2

2.3.3 性质

2.3.3.1 单晶 MgO

MgO 通常被看成是典型的具有离子键特性的陶瓷。表 2-6 列出了它的一些有用的物理性质数据。其结构为相对简单的岩盐晶体结构(见本卷第 1 章),可以很方便地阐明离子键合对晶体缺陷结构的影响。正如在第 7 章 7.4.2 节中详细讨论的那样,离子性材料的结构能增加伴随着位错产生和滑移的能量变化值。在晶格位置上出现的局部电荷也是这一变化的原因。图 2-16 表明:由我们所熟悉的一个半平面的假想移动不能生成一个稳定的刃位错,必须要有众多半平面移动到其最邻近的位置,原来结构中的电荷分布也发生相应的变化。从能量角度上来考虑,具有这么大伯格斯矢量的位错的生成是很困难的,同时允许的滑移方向也被局部电荷所限制。在低温条件下,滑移被限制在特定的平面组合及方向上,其要求是在结构构型的马鞍形凹点上,具有相同电荷的离子不会相互接触。

表 2-6 单晶 MgO 的物理性质数据

性质		
T_m(℃)		2800
密度($g.cm^{-3}$)		3.58
热传导率	100℃	7.1
[W/(cm・K)]	1000℃	37.6
线膨胀系数	RT	6.5
($\times10^{-6}$/℃)	200℃	11
	500℃	12.7
	1000℃	13.9
平均值	0~1000℃	13.5
平均折射率		1.74
杨氏模量(GPa)		300

· p. 76 ·

MgO 是少数几个表现出较高可塑性的氧化物陶瓷中的一员，其原因在于它具有最少的静电层错的滑移平面，见图 7-53。

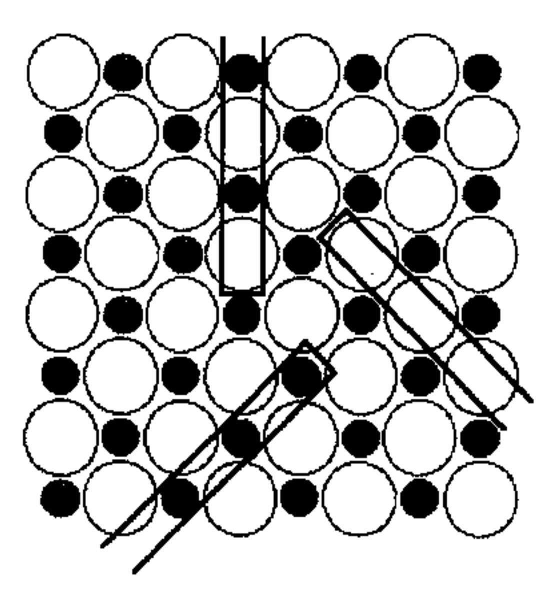


图 2-16　岩盐结构的离子型陶瓷中，随着原子组成的半平面的移动所产生的邻近的静电排斥作用的示意图

MgO 还可作为典型体系来说明离子键对点缺陷生成的影响。在讨论点缺陷时，能够很方便地把阳离子亚晶格同阴离子亚晶格区分开来。本征缺陷的热力学生长可用下列假想的化学反应来描述，方程式用 Kroger-Vink 符号写成(Kroger，1974)，其中下标表示组分所处的位置(V 代表空位而 i 表示间隙位置)，上标表示对晶格而言的相对电荷(′表示负电荷，· 代表正电荷，× 为相对电中性)。

阴离子 Frenkel 缺陷 $O_O^{\times} \rightarrow O_i'' + V_O$

阳离子 Frenkel 缺陷 $Mg_{Mg}^{\times} \rightarrow Mg_i + V_{Mg}''$

Schottky 缺陷 $Null \rightarrow V_{Mg}'' \cdot V_O$

很明显，在 Mg 和 O 亚晶格上的点缺陷是通过 Schottky 缺陷反应成对产生的。由异价杂质所产生的非本征缺陷同样可写成假想的化学反应形式。例如，考虑 MgO 中 Al_2O_3 的溶解作用，这一过程可表示成

$$Al_2O_3 \rightarrow 2Al_{Mg}^{\cdot} + 3O_o + V_{mg}''$$

或

$$Al_2O_3 \rightarrow 2Al_{Mg}^{\cdot} ++ 2O_o^{\times} + O_i''$$

· p. 77 ·

具体哪一个反应起作用取决于填隙氧原子和镁空位生成过程中的能量关系。离子尺寸的定性分析表明：由于填隙氧生成所需的能量较高，这一反应无法进行，故三价杂质离子更趋向于生成 Mg 空位来达到电荷补偿。

原则上，无论是直接利用光谱方法还是采用间接方法来测量掺杂对于物质传输的影响都可以确定主要的缺陷组分(Crawford，1984)。但是基于原来用于描述碱金属卤化物行为的完全离子态缺陷假定，采用简单的质量作用定律无法对 MgO 作出可靠的预测(对其它氧化物也一样)。

人们所遇到的第一个复杂情况是本征缺陷反应的进行需要非常高的能量。正如 Viera 和 Brook(1984)所指出的那样，只有在总杂质含量低于 10^{-7} 摩尔分数(或 0.1ppm)的情况下，才能观察到本征扩散，而在实际材料中不可能达到这一纯度要求。于是我们实际观察到的扩散行为是由人为引入的低浓度缺陷和材料本身的低浓度缺陷之间的竞争所决定的。第二，更为重要的是，人们已经搞清：对于未掺杂的 MgO，缺陷对或缺陷团簇对于确定掺杂或缺陷结构都具有非常重要的意义(Gourdin 和 Kingery，1979，Yager 和 Kingery，1984，Mackrodt，1984)。缺陷团簇至少在两个方面妨碍了对实验结果的解释。首先估计缺

陷团簇的生成所需能量或在一般纯度条件下的实验中确定它们是非常困难的。其次当在冷却过程中生长缺陷对或缺陷团簇时，在室温条件下所确定的缺陷结构既不能反映高温平衡状态下的情况，也不是室温条件下的结构，而只是点缺陷、缺陷对和缺陷团簇的亚稳态混合物(Yager 和 Kingery，1984)。由于这些复杂的情况，类似 MgO 的典型氧化物体系的缺陷结构细节尚未彻底确定。

单晶 MgO 还没有在商业上得到广泛应用。

2.3.3.2 耐火材料的制造和显微结构

氧化镁最重要的商业用途是用来制造用于炼钢工业的碱性耐火材料。碱性耐火材料的发展历史是与炼钢工业技术的进步紧密相连的。在 20 世纪 70 年代早期，大多数 BOS(碱性吹氧炼钢)容器只有简单的白云石衬料。白云石是通过将白云岩(Mg,Ca)$(CO_3)_2$煅烧后生产出的廉价材料，通常组成为(Mg,Ca)O_2。将白云石与氧化镁混合或全部采用氧化镁衬料会大大提高炼钢容器的寿命。同时人们注意到用含有沥青或焦油(加入后防止水合作用)作衬料的容器具有更长的寿命。烧成后由沥青残留下来的低于 5%的残余碳能防止熔渣的浸润，对于耐火材料具有益处。同时由于残余碳具有高的热导率，使耐火材料的抗热震性能得到提高。

由此人们很自然地发展到在耐火材料中系统地添加更高含量的 C(最高达 20wt%)。并将它演变成为目前使用在 BOS 容器衬料上的 MgO-石墨耐火砖。在研究碳和石墨对这些 MgO 基材料的影响之前，人们一般考虑采用较简单的氧化镁和白云石耐火砖，但现在已很少采用了。目前对于烧结 MgO 性能和显微结构的研究和掌握仍然显得十分重要，因为它在 MgO-石墨耐火材料中广泛地以晶粒相形式存在。

• p. 78 •

表 2-7 致密碱性耐火砖的物理和化学性质

化学分析(wt%)	
MgO	91－97
Fe_2O_3	0.4－5
Al_2O_3	0.1－2
CaO	1－3
SiO_2	0.8－2
B_2O_3	<0.02
显气孔率(%)	12－20
体积密度($g.cm^{-3}$)	2.88－3.0
室温抗压强度(MPa)	35－70
热传导率[W/(m·K)]	4
(900℃平均值)	
断裂模量(MPa)	
室温	15－20
1400℃	0.1－5
1600℃	0－5

目前由固定颗粒尺寸、死烧的 MgO 粉末出发制备碱性耐火砖的过程主要包括：加入粘结剂和成型添加剂，在 100MPa 压力下压制成砖，在低于 60℃的可控低温度环境下干燥（考虑到其水合作用趋势）。在 1500—1900℃温度下烧结 3—5 天。所得耐火砖的性能在表 2-7 所列的范围之内。低档碱性耐火砖用于起隔热作用的场合，如玻璃料容器和锡熔化炉膛，较高档次的耐火砖则应用于现代化电弧炉的工作侧壁和内膛，水泥旋转窑的出口区域和玻璃再生器衬料的上部结构。

影响由液相烧结制得耐火砖的性能的关键显微结构因素包括：a）结合相中 CaO/SiO_2 的摩尔比；b）杂质含量，特别是 B_2O_3；c）MgO 的颗粒尺寸。在下面两小节中的第一节将对它们一一讨论。由于大多数现代碱性耐火砖含有碳，有关这一类耐火砖的制备、性能和显微结构将在下面两小节中的第二节中讨论。

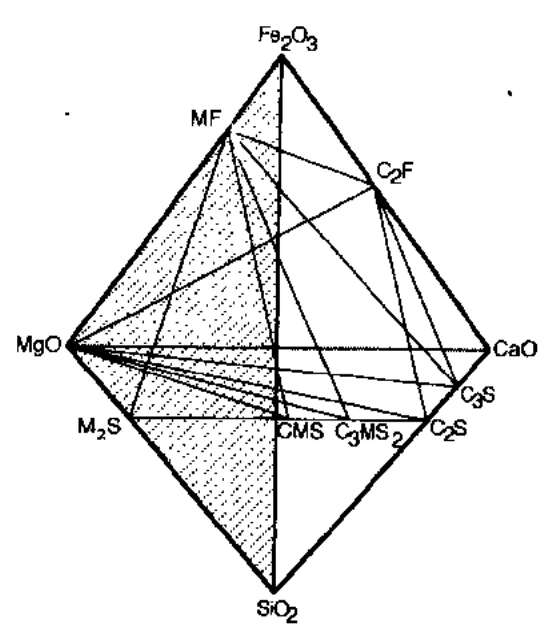


图 2-17　$CaO\text{-}MgO\text{-}Fe_2O_3\text{-}SiO_2$ 四元体系相图（根据 White，1970）

氧化镁基耐火材料

标准耐火砖除了含有 MgO 之外，还含有不同量的杂质。其来源可以是起始原料，也可能是由人为添加引起的，如 SiO_2，Al_2O_3，Fe_2O_3，Cr_2O_3，FeO 和 CaO 均为常见杂质。它们之间相互结合形成硅酸盐粘结相。对这一具有众多组分的体系进行化学热力学行为预测是困难的。然而，由于 FeO 能在 MgO 中，Cr_2O_3 和 Al_2O_3 能在 Fe_2O_3 中熔解，由它们组成的合金可近似看成粘结相的组分。其相关系可通过研究 $MgO\text{-}CaO\text{-}SiO_2\text{-}Fe_2O_3$ 四元体系来确定（White，1970）。正如图 2-17 和表 2-8 所示，许多硅酸盐和铁酸盐可以以第二相形式存在。只要有足够必须的杂质存在，在碱性耐火砖显微结构中生成何种晶相的主要因素为 CaO/SiO_2（C/S）的摩尔比。表 2-9 所示为 C/S 比值对相形成的影响。

• p. 79 •

表 2-8　MgO 耐火材料中普遍生成的第二相

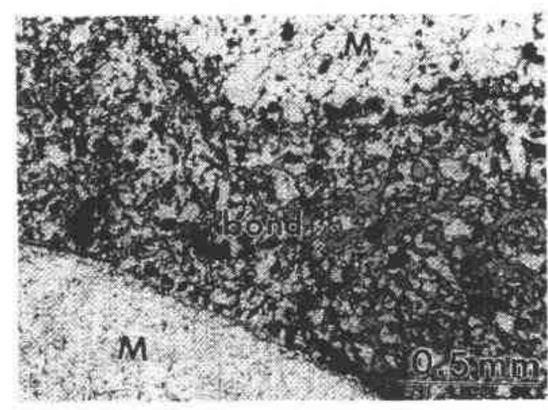
矿物	分子式	缩写	T_m（℃）
方镁石	MgO	M	2800
镁橄榄石	$2MgO \cdot SiO_2$	M_2S	1890
钙镁橄榄石	$CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$	CMS	1495
伞文橄榄石	$3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	C_3MS_2	1575
硅酸钙	$2CaO \cdot SiO_2$	C_2S	2130
铁酸钙	$2CaO \cdot Fe_2O_3$	C_2F	1435
铁酸镁	$MgO \cdot Fe_2O_3$	MF[a]	1750
铬酸镁	$MgO \cdot Cr_2O_3$	MK[a]	2400
尖晶石	$MgO \cdot Al_2O_3$	MA[a]	2135

a　均具有尖晶石晶体结构且互溶。

表 2-9　碱性耐火材料中观察到的结合相的相组成与 CaO/SiO_2 比值的关系

C/S	所形成的相	典型煅烧温度（℃）	评注
≤1	CMS，M_2S，(MA，MK，MF)，MgO(ss)	1550	Towards C/S=0 have M_2S, towards CS=1 form CMS liquid
1：1.5	CMS，C_3MS_2，(MA，MK，MF)，MgO(ss)	1600	Less CMS more C_3MS_2
1.5：2	C_2S，C_3MS_2，(MA，MK，MF)，MgO(ss)	1700—1750	Increased refractoriness. Dusting from β γ C_2S
≥2	C_2S(C_2F，C_4AF，i. e. Ca phases)，(MA，MK，MF)，MgO(ss)		Low T_m Ca-phases form
>2≤3	C_3S，(Ca phases)，MgO(ss)		Close to Portland cement
>3	CaO，(Ca phases)，C_3S，MgO(ss)		Free lime present i. e. hydrating

图 2-18 所示为当 C/S≈1 时形成的显微结构。由于 CMS 组成的低熔点，在较低的温度条件下 MgO 颗粒（在晶界上有其自己的液相）间的结合相中生成了大量的液相。对结合相进行仔细观察发现（图 2-18 下部）：圆形的 MgO 晶粒被在冷却过程中生成的 CMS 组分的晶体或由液相生成的玻璃相所包围。大量液相的存在将导致耐火度下降，同时引起烧结过程中的过量收缩，所以这类耐火砖很少在商业上使用。C/S 为 2 的耐火砖的显微结构在晶界中含有更多的在冷却过程中生成的诸如 C_2S 的耐高温结晶相（图 2-19）。



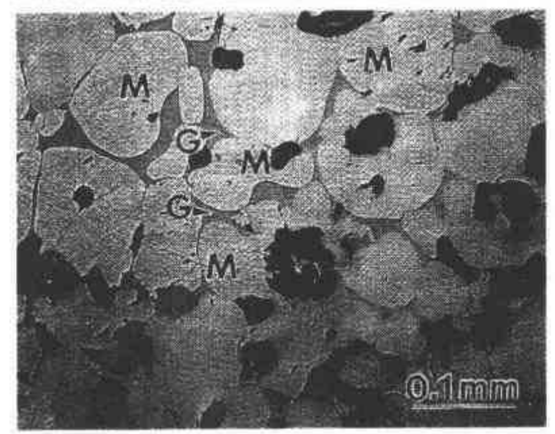


图 2-18　上部：C/S→1 的氧化镁耐火材料的反光显微镜照片。大 MgO 晶粒（m）被含有小 MgO 晶粒的 CMS 组分玻璃结合相结合在一起。下部：结合相中 MgO 晶粒的圆形形貌表明大量液相的生成（下图），黑色部分为气孔

• p. 80 •

令人感兴趣的是，许多相之间存在着大范围的固溶区域，使碱性耐火砖的组成有较大的选择余地。例如，C/S 为 3 的组分广泛地以商业批量被使用，其原因在于 MgO 中 CaO 的固溶现象使晶界中的 C/S 达到所需值 2。要想获得更高的耐火度，C/S 应取很低的值，理想状态时为 0 以产生镁橄榄石结合相，或者 C/S 值大于 2 以产生 C_2S 结合相。二者之间的组成将导致诸如 CMS 或 C_2F 低熔点相的生成。表 2-10 列出了高温断裂模量（MOR）与 C/S 比值的关系。

表 2-10　具有固定结合相含量的碱性耐火砖的高温断裂模量
(MOR)同 CaO/SiO_2比值的关系(Hancock,1988)

C/S	1300℃断裂模量(MPa)
1.5	3.6
2.0	15.0
3.0	6.4

在碱性耐火材料中硼是一种特别重要的杂质。B_2O_3对硅酸盐结合相有助熔作用，使其熔点降低。耐火材料的晶粒在1200℃的低温条件下就开始发生分离。因此，为了使高温强度不受到严重影响必须将B_2O_3的含量控制在0.02%以下。为了降低从海水中所得菱镁矿的B_2O_3含量，必须在把$Mg(OH)_2$从海水中沉淀出来的过程中加入额外的石灰使硼沉淀在碱金属盐类中，然后将其去除。从天然矿石中得到的MgO具有较低的硼含量。铝和铁的氧化物对高温强度也有害处，但不如B_2O_3那么严重。表2-11和表2-12分别列出了B_2O_3含量及$Fe_2O_3+Al_2O_3$含量(带有0.01%B_2O_3)对含1.5wt% SiO_2和3wt%CaO的耐火材料高温MOR值的影响(Hancock,1985)。

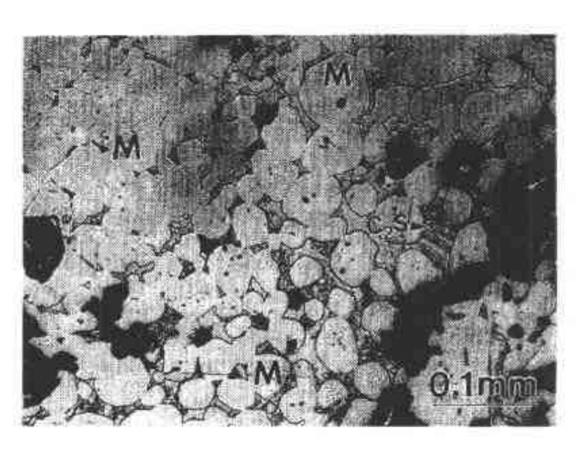


图 2 19　C/S→2 的氧化镁耐火砖的反光显微镜照片。MgO晶粒(m)间的结合相由玻璃和诸如C_2S的晶相所组成

• p. 81 •

表 2-11　含1.5wt %SiO_2和3wt %CaO的碱性耐火砖的高温断裂模量与B_2O_3含量的关系(Hancock,1988)

B_2O_3(wt%)	1300℃断裂模量(MPa)
0.05	14.3
0.1	7.1
0.15	3.6
0.2	1.4

表 2-12　含1.5wt%SiO_2和3Wt%CaO的碱性耐火砖的高温断裂模量与$Fe_2O_3Al_2O_3$固溶体含量的关系(Hancock,1988)

$Fe_2O_3+Al_2O_3$	断裂模量(MPa)	
	1300℃	1500℃
1.0	14.6	7.8
2.0	12.8	4.3
3.0	12.1	2.7
4.0	11.8	1.8

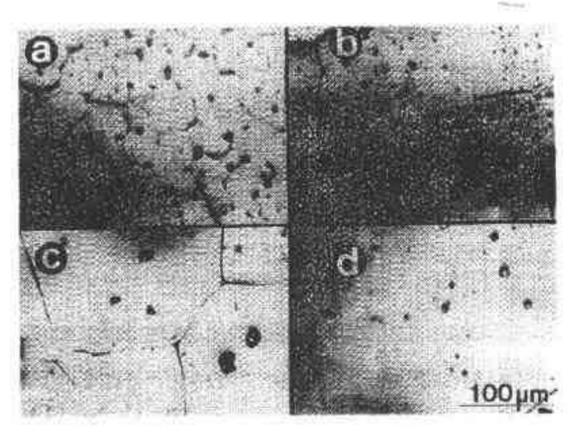


图 2-20 不同级别 MgO 晶粒所示的气孔率和晶粒尺寸。a. 标准烧结 MgO；b. 大晶粒烧结 MgO；c. 天然大晶粒 MgO；d. 电熔高纯 MgO（根据 Williams 等，1990）

氧化镁颗粒中 MgO 单晶的尺寸对于控制碱性耐火砖的抗侵蚀能力具有非常重要的意义。随着晶粒尺寸的增加，晶粒的表面积和开口气孔率相应地降低，导致晶粒对渗透进来的富含铁氧化物熔渣的反应性降低。这一点对于在高于 1650℃温度条件下使用的 MgO-石墨耐火材料尤为重要（Williams 等，1990）。图 2-20 所示为由四种不同尺寸的 MgO 晶粒所组成的耐火材料的反光光学显微镜照片，其中图 2-20c 由煅烧过的 MgO 大晶粒构成，图 2-20d 由电熔 MgO 晶粒组成。图 2-21（Williams 等，1990）给出了耐火材料由侵蚀性熔渣所导致线侵蚀速率与团聚 MgO 晶粒尺寸的关系。目前，大晶粒尺寸（直径大于 100μm）的氧化镁被广泛地应用于要求抗侵蚀的场合。

尽管碱性耐火材料通常具有足够的耐火度，但在其硅酸盐结合相中存在的大量玻璃对其高温强度仍有限制作用。目前生产的直接结合 MgO 耐火材料由于其结合相为晶相，所以在高温下具有较高的抗载荷能力。含铬矿石的 MgO 耐火砖的生产工艺与硅酸盐结合耐火砖相类似。必须将氧化硅中的氧化铬含量控制得很低以防止过多的液相出现。同时体系中还应包括其它的倍半氧化物，如 Al_2O_3和 Fe_2O_3。当 Cr_2O_3含量大于 15%，在 MgO 晶粒之间将生成第二相“桥联”或 $MgCr_2O_4$尖晶石相，即

• p. 82 •

$$Cr_2O_3 + MgO \rightarrow MgCr_2O_4$$

这些“桥联”作为 MgO-尖晶石或尖晶石-尖晶石的结合相，赋予了材料出色的高温强度和高的相对密度，同时提高了抗侵蚀能力。

直接结合耐火砖目前使用于一些氩-氧-脱碳和真空-氩-脱碳炼钢电炉、水泥窑和玻璃熔槽，但由于 Cr^{6+}的毒性，其使用正在减少。$MgAl_2O_4$尖晶石结合 MgO 耐火材料正在不断发展以取代 $MgCr_2O_4$。

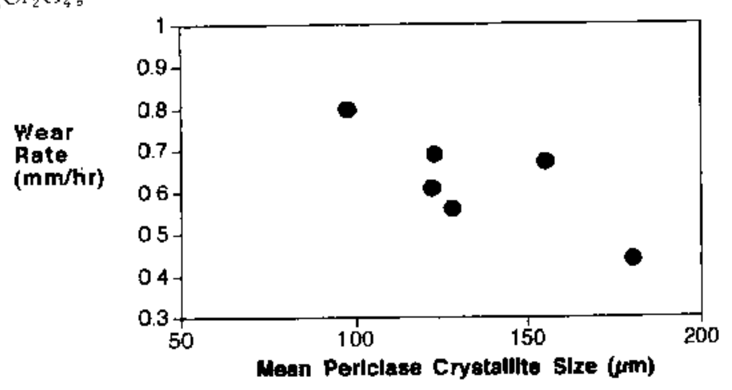


图 2-21 由转炉熔渣实验得出的 MgO 晶粒的平均尺寸对相同组成 MgO 耐火砖侵蚀速率的影响（Williams 等，1990）

MgO-石墨耐火材料

在20世纪六七十年代，由于在碱性耐火砖中添加了碳，使其抗渣性大大提高。碳（作为结合相和石墨薄片）还被添加到其它耐火氧化物中，如氧化铝、氧化锆和氧化硅。

MgO和白云石耐火材料在加入高含量的碳后，性能和抗侵蚀能力提高的原因目前仍在讨论之中。人们提出的机理包括：

1）大多数熔融金属和熔渣不能润湿碳，所以液相渗透和熔渣侵蚀现象大大减少。

2）碳能够在高温下将MgO还原成Mg蒸气，该蒸气挥发后能被再次氧化并以二次MgO“致密层”的形式沉积在熔渣-耐火砖界面以防止金属和熔渣的侵入。

3）碳能将熔渣中的氧化铁还原成铁，使其不能侵蚀MgO—CaO时形成低熔点相。

4）CO气体（碳氧化形成）或Mg蒸气（MgO还原形成）产生的额外压力抵制了熔渣/金属的侵蚀。

目前在许多应用场合，氧化物-石墨耐火材料已经取代了传统的铝硅酸盐和碱性耐火砖。在这些材料中含有4wt%－30wt%的天然石墨以及沥青结合相中的碳及添加的碳黑。由于碳的密度低（2.26g/cm^3），含20wt%石墨的材料中石墨的体积含量可达50Vol%。

MgO-石墨（石墨含量5wt%－20wt%）耐火材料被应用于一级吹氧炼钢炉衬、一级电炉炼钢炉衬和二次炼钢过程中。MgO-石墨耐火材料已广泛地替代了烧结氧化镁和碳酸镁耐火材料用作碱性吹氧炼钢炉的主要炉衬材料。在电弧炉中，它们已成为主要的熔渣炉衬材料。高石墨含量（20wt%）的耐火材料被用来增加热导使水冷系统得以应用。MgO-石墨耐火材料通常在还原性气氛中原位烧成。表2-13（Braut等人，1989）列出了典型的氧化物-石墨耐火材料的组成范围。

• p. 83 •

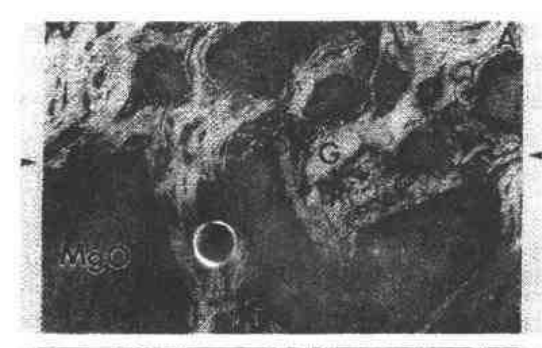
表2-13　氧化物-石墨耐火材料中各组分的相对含量（Braut等，1989）

组分	组成（wt%）	
氧化物	如 MgO，ZrO_2，Al_2O_3	50－90
结合物	如碳	3－7
石墨	（自然片块）	5－30
添加剂	如金属（Al，Si）或陶瓷（SiC）	0－10

氧化物-石墨耐火材料是真正的复合材料，其中每一个组分对于材料的性能都有其贡献。氧化物赋予材料抗氧化性能，而石墨能够提高材料热导率、抗润湿能力和抗渣能力。由于氧化物和石墨在高温下会发生反应，故这类材料不能按常规方法烧成，需要有第二相将氧化物和石墨颗粒粘结起来。该结合相可以是由沥青或树脂热解得到的碳结合相、可以是在烧结过程中从粘土或金属添加剂转化而来的陶瓷结合相。

由于石墨的表面能低，润湿性能差，很难将不同组分进行混合，需采用高能剪切混合技术（Cooper，1980）。对于MgO-C耐火砖要求它具有低气孔率和大的尺寸（最大长度达80厘米），以便它们之间有大的真空摩擦力。由于它具有片状显微结构特征，在干压过程中石墨易于定向排列形成各向异性的显微结构（图2-22），这将导致在平行和垂直于压制方向上材料性能出现差异，必须在安装过程中予以考虑。

由于石墨薄片的存在，使材料具有高气孔率的开放式显微结构，有助于保持烧结过程中的低收缩，在耐火砖进行原位烧结时这一点尤为重要。由于不存在脆性的陶瓷连续结合



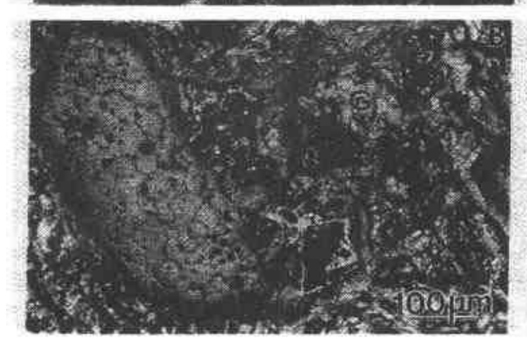


图 2 22　MgO-石墨耐火材料的显微结构。压制方向(a)平行于(b),垂直于底平面。(a)中箭头所示方向为加压方向,(a)中的片状石墨(G)明显地在晶粒周围发生弯曲

相,以及裂纹在扩展过程中必须绕过石墨薄片,所以这一显微结构有利于阻止裂纹扩展。再加上石墨的高热导率,赋予其出色的抗热震性能。它所具有的抗热震性和抗熔渣侵蚀性能正是耐火材料所要求的,因而这一类复合材料得以广泛地得到应用。自 20 世纪 80 年代这一类材料使用后,炼钢用耐火材料的寿命提高了 1 倍。表 2-14 列出了采用大晶粒氧化镁团聚体制得的 MgO-石墨耐火砖的性能,其中 C 的添加量为 4wt%－5wt%。

• p. 84 •

由于添加石墨后材料会沿着它解离而产生微裂纹,故与不含石墨的同等氧化物相比较,其抗弯强度较低(Copper,1987)。石墨薄片的尺寸越小,其体材料的强度越高,原因可能是缺陷尺寸减少的缘故。在碳结合系统中随着石墨含量的增加抗弯强度略有增加。与大多数脆性材料不同,氧化物-石墨材料在室温弯曲断裂过程中不表现出线性行为(图 2-23)。当所受应力达到最大值后,材料仍然保持粘合状态,与此同时强度逐渐下降,表现出"非灾难性失效"(Graceful Failure)行为。这一行为特征与材料强度随石墨含量增加而提高一样,均源于石墨薄片的增强效应。这一效应与陶瓷基复合材料(CMC)中板粒的作用在实质上是类似的。图 2-24 所示为粘土-石墨耐火材料中石墨拔出和裂纹分叉的现象(Copper 等,1985),说明在后来发展起来的陶瓷基复合材料中起作用的强化机理在耐火材料中是同样的。

表 2-14　采用大晶粒 MgO 团聚体制备的含 4wt%－5wt%碳的 MgO-石墨耐火砖的性能

回火体积密度 ($g \cdot cm^{-3}$)	3.12
1000℃焦化	3.06
室温回火断裂(MPa)	12.0
1000℃焦化	6.3
回火显气孔率	2.6
1000℃焦化	9.2
1700℃焦化	16.5
室温抗压强度(MPa)	
回火	80
1000℃焦化	35－50
1700℃焦化	25
热导率[W/(m • K)]	
400℃	7.4(‖)9.8(⊥)[a]
800℃	8.2　8.5
1000℃热膨胀系数	
($\times 10^{-6}$/℃)	10

[a] 平行和垂直于压制方向。

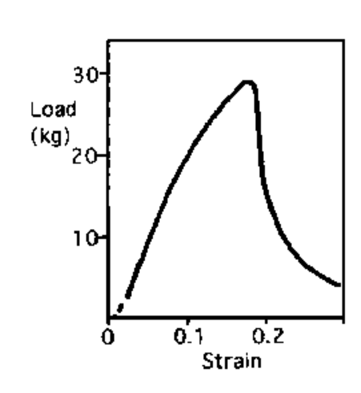


图 2-23 含石墨耐火材料典型的负载-应变曲线(根据 Copper,1987)



图 2-24 含石墨耐火材料中的拔出和裂纹分叉现象(根据 Copper,1987)

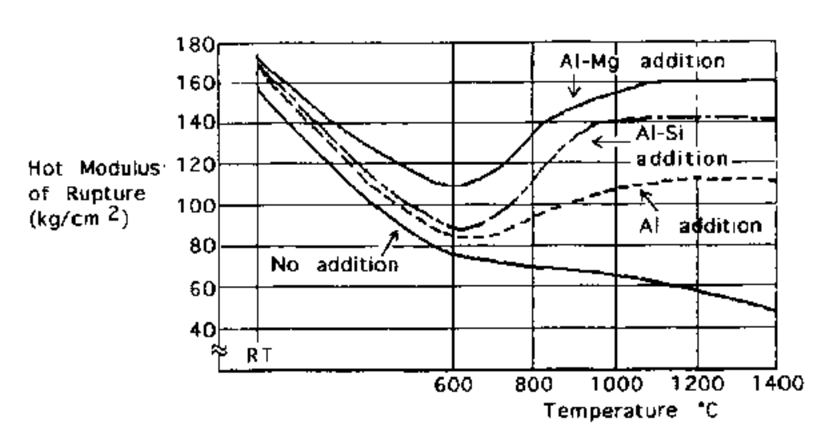


图 2-25 金属添加剂对 MgO C 耐火砖高温强度的影响

• p. 85 •

人们经常在氧化物-石墨耐火材料中引入添加剂来形成一部分陶瓷结合相以改善材料的高温性能和抗氧化性能。在 20 世纪 70 年代,往往添加纯金属粉末(如 Al 和 Si)。在烧结过程中通过气相反应途径生成诸如 Al_4C_3,AlN,Al_2O_3,SiC 和 SiO_2等晶相。这些相构成的陶瓷结合相能在高温条件下改善材料的强度,见图 2-25。同时由于它们的体积比金属添加剂大 2—4 倍,所以可以减少气孔率,以提高抗氧化性能(Yamaguchi,1984;Braut 等人,1989)。至 80 年代,添加剂发展成为金属合金,现已知添加 Al-Mg 合金能达到最佳的高温性能。目前该领域的研究工作着重于研究陶瓷添加剂如 SiC,ZrB_2和 B_4C 对材料显微结构和性能的影响。

2.4 Al_2O_3,氧化铝,蓝宝石,刚玉

氧化物陶瓷用途最广的是氧化铝。它是唯一以单晶形式广泛使用的氧化物陶瓷。单晶氧化铝,往往被不恰当地称为蓝宝石而不叫刚玉,是利用它的结构性能和光学性能。块体单晶氧化物其它有意义的用途是人造宝石和激光晶体(氧化铝也可用于这个领域),然而以多晶氧化铝的用途占压倒多数。以重量计算氧化铝基材料的主要市场是耐火材料

(50%)、磨料(20%)、白瓷和火花塞(15%)和工程陶瓷(10%)。

2.4.1 结晶学

氧化铝只有一种热力学稳定的相,即α-氧化铝,属刚玉结构(本卷第1章讨论)。晶体结构表述为:O^{2-}阴离子近似于六方密堆排列,Al^{3+}阳离子占据了2/3的八面体空隙位置。α-氧化铝单晶的性能列于表2-15。

• p.86 •

表 2-15 蓝宝石的典型性能

基本性质		光学性质	
化学分子式	(氧化铝)	单轴折射率	
名称	刚玉蓝宝石		普通光 N_o=1.768
	α 氧化铝		异常光 N_e=1.760
晶系	三方		0.008 重折率
类别		折射率温度系数	
热学性质			13×10^{-6}℃$^{-1}$
熔点	2053℃(3727℉)	发光率	0.1(1600℃)
最高使用		光吸收	0.2－0.2cm^{-1}
温度	≈2000℃	系数	(Op.66μm,1600℃)
比热	0.181cal/(gm·K)(25℃)		
	0.300cal/(gm·K)(1000℃)	电学性质	
热导率	0.4W/(cm·K)(25℃)	体电阻	10^{16}Ω/cm(25℃)
	0.1W/(cm·K)(1000℃)		10^{11}Ω/cm(500℃)
			10^{6}Ω/cm(1000℃)
热膨胀系数	(25－1000℃)	介电强度	480 000V/cm(1 200 V/mil)
	8.8×10^{-6}	介电常数	11.5(10^3－10^9 Hz,25℃)
	平行于 c 轴		平行于 c 轴
	7.9×10^{-6}		9.3(10^3－10^9Hz,25℃)
	垂直于 c 轴		垂直于 c 轴
物理/机械性质		介电损耗	8.6×10^{-5}(at 10^{10}Hz,25℃)
密度	3.96gm/cm^3		平行于 c 轴
	(0.143 lb/in^3)(25℃)		3.0×10^{-5}(at 10^{10}Hz,25℃)
杨氏模量	435 GPa(63×10^6 psi)		垂直于 c 轴
	平行于 c 轴	磁化率	0.21×10^{-6}
	386 GPa (56×10^6 psi)		平行于 c 轴
	平行于 c 轴(1000℃)		-0.25×10^{-6}
刚性模量(剪切模量)			垂直于 c 轴
	175 GPa (26×10^6 psi)	化学性质	
泊松比	0.27－0.30	耐酸性	室温下不溶于无
	与取向有关		机酸能被沸腾
弯曲强度	1035 MPa(150 kpsi)		的 HF 酸侵蚀。在高
	平行于 c 轴(25℃)		温下(>1000℃)地
	760 MPa(110 kpsi)		被熔盐和氧化物
	垂直于 c 轴(25℃)		侵蚀或溶解
抗压		耐风蚀性	大气中不受影响
强度	≈2 GPa (300 000 psi)25℃		
硬度	9 莫氏硬度		海洋气氛下不受影响
	1900 K		
	平行于 c 轴	耐海水性	自然条件下不受影响
	2200 K	生物学	抗血栓
	垂直于 c 轴	稳定性	不与体液反应

然而，许多工艺如金属铝的氧化、三水铝石的热分解或无定性氧化铝薄膜的气相沉积都会生成中间相亚稳氧化铝相。这些过渡相用 $\gamma,\chi,\eta,\tau,\varepsilon,\delta,\theta$ 和 κ 表示。它们可用作催化剂载体，而且 α-氧化铝的特性受这些前驱物晶体结构的影响。所以具有特别重要的意义。所有这些亚稳相部分扰乱了以密堆氧离子亚晶格为基准的晶体结构，并随之改变了填隙铝的相对构型；当平衡接近时，这些结构变得较为有序，一直到形成稳定的 α 氧化铝。

• p. 87 •

过渡氧化铝形成的顺序强烈地取决于原料和制造工艺。例如，如果原料是从溶液或无定形氧化铝生成的一水软铝石 AlO(OH)，最可能的顺序是 $\gamma\rightarrow\delta\rightarrow\theta\rightarrow\alpha$。然而，如果原料是三水铝石 α-$Al(OH)_3$，那么其顺序是 $\chi\rightarrow\gamma\rightarrow\eta\rightarrow\theta\rightarrow\alpha$，即使在 χ 之前生成了一水软铝石。AlO(OH)的另一种晶型一水硬铝石，则可以直接转变为 α-Al_2O_3。由水化物生成的过渡态氧化铝，往往伴随有高度多孔状显微结构的形成(Wilson，1979)。

过渡氧化铝的晶体结构可用近似于面心立方阴离子的子晶格表征(Wilson，1979)。当通常作为立方相处理时，γ-氧化铝结构呈一种轻微畸变的四方相、是一个有缺位的尖晶石结构(c/a 约 0.99，随热处理发生畸变)。δ-氧化铝具有由一个单位晶胞的三重参数所构成的四方超结构，这种结构是通过尖晶石结构的八面体位置的阳离子有序化而形成的。θ-氧化铝为单斜相，空间群为 $A2/m$，但仍类似于尖晶石结构，可经常观察到孪晶出现。η-氧化铝为立方尖晶石结构。

2.4.2　矿物资源和化学合成

氧化铝在自然界中储量丰富，最常见的是以不纯的氢氧化物形式存在，并由此构成铝矾土矿。铝矾土为一水软铝石和/或一水硬铝石的不纯混合物，它们分别为 AlO(OH)的 α 和 β 型，并含有三水铝石 $Al(OH)_3$。

大多数铝矾土用拜耳(Bayer)工艺提纯，以除去 SiO_2，Fe_2O_3和 TiO_2等杂质，获得标称为 99.5%氧化铝的产品，其中的主要杂质为 Na_2O。由这些矿物制造的高纯品级氧化铝对陶瓷/耐火材料工业来说是很具有意义的：包括煅烧、低钠、活性、片状和熔融。每种粉末的生产、组分和形态将在以下几节讨论。

铝矾土提纯分几个步骤。经物理精选(破碎、研磨、过筛)后的矿物进行水热浸煮处理。为获得含有离子的溶液，加入 NaOH 溶液，处理压力为 0.5MPa。温度为 150－160℃。氢氧化铝和大量的硅杂质分别以铝酸钠和硅酸钠进入溶液。不溶解的固体杂质如 TiO_2和 Fe_2O_3经过滤作为红泥而被去掉。冷却后，过滤的溶液析出三水铝石的晶核，三水铝石的沉淀借助通过溶液的二氧化碳气体发泡。由于沉淀在非均相系统中进行，温度、氧化铝的过饱度和以及晶核的数量都会影响颗粒的大小。沉淀物干燥时肯定会发生团聚，因为沉淀物中残余盐类的存在，当水蒸发时，沉淀物的颗粒之间会形成固相的桥

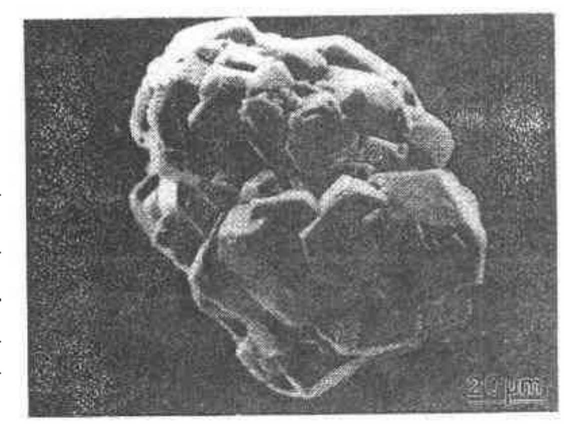


图 2-26　Bayer 工艺制造的三水铝石 SEM 图(引自 Southern，1991)

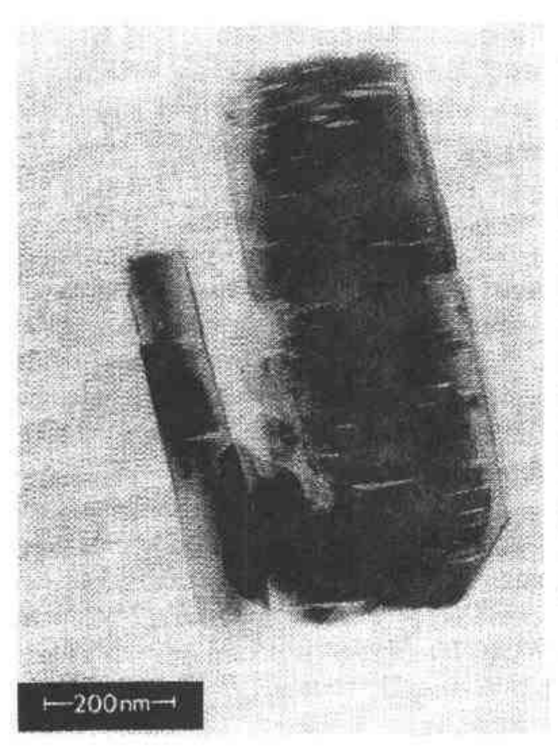


图 2-27　明场 TEM 照片显示三水铝石在脱水时裂缝沿(0001)形成(引自 Alcan Chemicals Ltd. ,Banbury,UK)

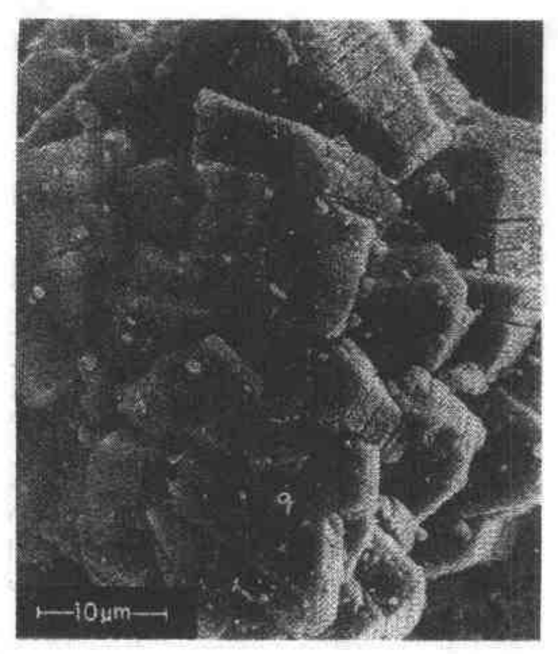


图 2-28　SEM 图表示三水铝石在 1150℃脱水形成的 α-Al_2O_3 中的裂缝(引自 Alcan Chemicals Ltd. , Banbury,UK)

接。一个典型的拜耳三水铝石颗粒如图 2-26 所示,显示出由许多角状的直径约 20μm 的小晶粒构成的团聚体。

· p. 88 ·

煅烧时水分约在 180℃开始消失,并形成具有很大表面积、多孔态的过渡氧化铝相。三水铝石通过平行于(0001)的裂缝张开而开始脱水,如图 2-27 的 TEM 像所示。在约 400℃煅烧时其比表面积达 $350m^2 \cdot g^{-1}$以上。随着温度的升高,由于烧结现象的出现,表面积下降,在 800℃时比表面积降至约 $100m^2 \cdot g^{-1}$。煅烧进行时,平行于三水铝石[0001]的管状气孔和平行于{0001}的裂缝这一整个系统平行地演变。在约 1150℃的温度下。α-Al_2O_3最后形成,裂缝仍然清晰可见(图 2-28),因此 α-氧化铝的颗粒大小和形状取决于原始氢氧化物的结构和在煅烧时发生的一系列相变。

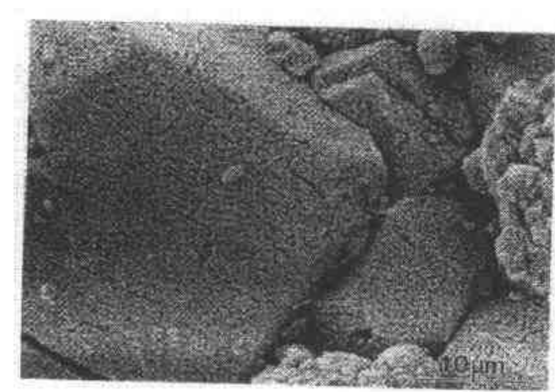


图 2-29　非矿化煅烧拜耳氧化铝的珊瑚结构(引自 Southern,1991)

· p. 89 ·

没有矿化剂存在时其结构仍然被保持着,但气孔之间的晶壁长成了小的 α-Al_2O_3 晶粒,而团聚物仍与原始的三水铝石保持一种假形态关系。煅烧氧化铝的这种虫蛀状精

细结构常被称为珊瑚结构(图 2-29)。煅烧温度升高时，晶粒长大，在 1600℃以上最后烧结成块状。

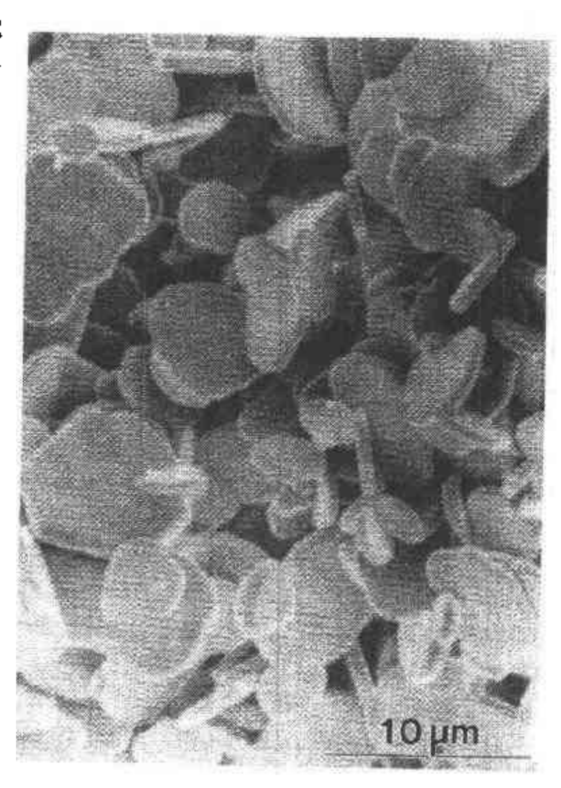


图 2-30 由于添加氟矿化剂使煅烧的拜耳氧化铝形成片晶(引自 Southern，1991)

矿化剂如氟、氯和硼酸有时用于降低生成α-氧化铝的相变温度，虽然它们会影响晶体的形貌。例如被氟矿化的氧化铝晶呈薄片状(图 2-30)。

典型的商业氧化铝在 1300—1400℃煅烧。高温煅烧能生产几乎 100%的 α-氧化铝，而在较低温度煅烧的氧化铝具有较小的晶粒尺寸，但也会保留一些过渡氧化铝晶相，通常为 γ 相。这也会给粉末的下道工序带来困难。虽然 α-氧化铝实际上不溶于水溶液，但 γ-氧化铝容易溶解于弱酸溶液，由于溶解的 γ-氧化铝在水蒸发时会沉积在颗粒的接触处，使氧化铝悬浮液干燥时形成硬团聚体(Niesz 和 Bennett，1978)。

拜耳工艺生产的有大量团聚体的粉体必须经过研磨使晶粒分开，从而使粉末有高的堆积密度和降低成型素坯的气孔率。需要研磨的程度取决于氧化铝粉末的应用和它本身的性能。用拜耳工艺生产的商业粉末，其形态的演变受沉淀和煅烧工艺所控制。在这些工艺过程中，应该使形成的团聚体在研磨时很容易破碎。粉末(团聚体和晶粒)的尺寸和形状控制要使氧化铝粉在生成过程中具有理想的堆积和/或烧结特性。强化研磨能生产很细的氧化铝粉，但同时也能通过研磨介质引入过量的杂质。精心控制拜耳工艺和煅烧研磨条件能获得纯度高达 99.99%的商业氧化铝粉。

• p. 90 •

如表 2-16 所示，拜耳常规品级的氧化铝约含 0.5wt%Na_2O，它会使许多性能降低。在电场中，Na^+离子的迁移引起电性能退化；在湿法工艺中它能被浸滤出来，对流动性、pH 值和泥浆的稳定性起不良影响。如果烧结时生成了钠 β-氧化铝(Na_2O。$11Al_2O_3$)，对密度、强度、抗热震性和抗腐蚀都有不利的影响。因此，要求含低苏打的氧化铝是很有意义的。表 2-17 列出了煅烧的拜耳氧化铝粉作为专门应用所要求的 Na_2O 含量(MacZura 等，1992)。

表 2-16 拜耳工艺制备氧化铝的典型化学分析

组成 (wt%)	正常 Na_2O 含量	低 Na_2O 含量	活性
Al_2O_3	>98.9—99.7	99.5—99.8	>99.5
SiO_2	0.02—0.05	0.07—0.12	0.04—0.08
Fe_2O_3	0.04—0.05	0.04—0.06	0.01—0.02
Na_2O	0.3—0.6	<0.13	0.08

表 2-17 适用于特殊应用场合的氧化铝中的最高 Na_2O 含量和颗粒尺寸(引自 MacZura 等,1992)

应用	平均晶粒尺寸(μm)	Na_2O 含量范围(%)
电子陶瓷	<0.5—5	<0.02—0.1
钠蒸气	<0.5	<0.02—0.1
结构陶瓷	<0.5—5	0.02—>0.4
熔融磨料	<0.5—1	0.2—>0.4
陶瓷纤维	<0.5 1	0.2- 0.4
高技术耐火材料	0.5 3	<0.1—0.25
火花塞	2.5—>5	0.02—0.2

低碳酸钠氧化铝的生产工艺为:1)通过调整拜耳工艺沉淀条件制备的低碳酸钠三水铝石(美国专利 4014985);2) 洗涤在 900℃制备的氧化铝,该氧化铝具有很大的表面积,然后在更高的温度下煅烧成 α-氧化铝;3)加入氯、卤化物、硫酸盐或硼酸盐,与它们反应形成挥发性的或可溶性的钠盐以便除去钠(法国专利 138929、美国专利 3092452)。

活性氧化铝粉可定义为:在相对低的烧成温度(约 1550—1600℃)下能获得>99.5%的高密度氧化铝烧结体的粉体(Southern,1991)。为获得高的活性,可将拜耳氧化铝粉在纯、细、等轴和 α-相这些方面进行处理。但如果颗粒尺寸太小,由于操作和工艺方面的问题,会使素坯密度降低和难以烧结。要求活性粉末含碳酸钠低,但表面积要大。表 2-18 (Southern,1991)列出了几种氧化铝粉的参数对烧结体密度的影响,其中粉末 3 的活性最好。活性氧化铝粉用于需要获得最佳高温力学性能的材料,如氧化锆增韧氧化铝(ZTA)和 SiC 补强氧化铝陶瓷基复合材料(CMC)。

表 2-18 钠含量和表面积对氧化铝活性的影响(引自 Southern,1991)

氧化铝	1	2	3
Na_2O(wt%)	0.36	0.37	0.08
比表面积($m^2 \cdot g^{-1}$)	0.4	5.4	6.8
磨后比表面积($m^2 \cdot g^{-1}$)	4.4	7.5	7.6
烧结密度($g \cdot cm^{-3}$)			
2h,1500℃	3.17	3.80	3.85
2h,1550℃	3.31	3.87	3.91
2h,1600℃	3.49	3.89	3.89
2h,1650℃	3.63	3.89	3.92

• p. 91 •

商业上制备很高纯度的氧化铝粉用硫酸铝铵 $NH_4Al(SO_4)_2 12H_2O$ 作原料(Reed,1988)。硫酸铝铵在适中的温度下易溶于水。溶液经过滤和净化后再沉淀,然后,煅烧高纯度的硫酸铝铵,以获得高纯氧化铝。生产高纯粉末的另一种技术是溶胶-凝胶工艺(Klein,1987;Brinker 和 Scherer,1990)。

2.4.2.1 熔融和片状耐火材料品级

片状品级耐火材料氧化铝粉的纯度为 99.9%,气孔率低,颗粒尺寸和形状受到控制

(图 2-31)。片状氧化铝广泛用于氧化铝-石墨耐火材料和低水泥含量以及超低水泥含量的可浇注的耐火混合物。

片状氧化铝的生产是通过加热煅烧过的氧化铝制作的直径为 2cm 的小球，加热温度>1925℃恰好低于熔化温度，一直到接近 100%的细 α-氧化铝晶粒转变为大的(40－200μm)、六角形的、长条形片状晶粒为止。重结晶氧化铝呈块状，片状氧化铝晶粒硬而致密，并有好的热导性及高的抗压强度。通过对片状氧化铝进行破碎和分级，所得颗粒尺寸分布范围很大(25um－6mm)。表 2-19 列出了片状和熔融氧化铝的组分和性能。

· p. 92 ·



图 2-31　研磨过的片状氧化铝粉

生产熔融氧化铝的工艺是将配料混合、装炉和在希金斯(Hingins)电弧炉里熔化。炉子的石墨电极可以移动，有水冷系统和钢制外壳。熔融的耐火材料晶粒结成块状，需破碎以获得所需的颗粒尺寸。生产的熔融氧化铝有两种形式：白色的和褐色的。白色熔融氧化铝是用煅烧过后的拜耳氧化铝制造的，按碱金属的含量可分成不同的品级。这种氧化铝广泛用作高温耐火砖以及整块的耐火材料。褐色熔融氧化铝是用只去掉了部分杂质(如硅铁)的铝矾土制造的。残留的杂质使产品的熔化温度降低约 50℃，但它比白色熔融氧化铝坚韧得多，并有更好的抗磨损性能。这种不太昂贵的材料在商业上用作高炉槽的耐火材料和感应炉的炉衬。褐色熔融氧化铝的 X 射线谱图主要为 α-氧化铝的衍射峰，而含 Na_2O 较多的白色熔融氧化铝(来自拜耳工艺的残留物)的谱图中可观察到 $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$(β-Al_2O_3)的衍射峰。

表 2-19　耐火材料品级氧化铝的组分

组成(wt%)	片状	电熔	
		白色	褐色
Al_2O_3	>99.1	>99	95.5
SiO_2	0.01－0.02	0.02－0.05	1.2
Fe_2O_3	0－0.3	0.03－0.15	0.18
Na_2O	0.02－0.36	0.02－0.5	0
TiO_2		0.02－0.02	2.6
MgO			0.45
Bulk 密度 ($g \cdot cm^{-3}$)	3.56	3.86	3.92
气孔率(Vol%)	3	3	1

2.4.2.2 磨料

氧化铝磨料在商业上用作砂轮和砂纸(金刚砂)。合成磨粒的常规方法包括:熔化氧化铝粉,为控制晶粒尺寸加入 MgO,熔体凝固。虽然这一方法被广泛应用,但有如下缺点:i)冷却速度的改变使产品的晶粒尺寸变化很大,而且生成不需要的 $MgAl_2O_4$ 尖晶石;ii)破碎坚硬的磨料和研磨需付出大的代价和大量的能量(尺寸不合适的颗粒要去除和再进行熔化);iii)要达到熔化所需的高温代价很大。另一种可供选择的溶胶-凝胶生产工艺则没有这些缺点。

氧化铝磨料能通过胶体的溶胶-凝胶生产工艺制造。在这一工艺中,含水的假一水软铝石通过酸的加入被胶溶成胶体分散物,溶胶用 Mg 盐掺杂、凝胶化和干燥、脆而软的凝胶在煅烧形成 α-氧化铝之前进行破碎和过筛。这就使生产细的硬磨料所消耗的能量远远小于研磨致密 α-氧化铝所需的能量。在 1350℃煅烧得到的氧化铝粉其晶粒尺寸为 300nm,比从熔体得到的熔融氧化铝颗粒小的多,而且改善了磨损性能。氧化铝-氧化锆颗粒也能用同样的方法制造(Segal,1989)。

2.4.2.3 纤维

以氧化铝为基的硅酸铝陶瓷纤维已有许多年商品化的历史。高氧化铝含量的硅酸铝耐火纤维(氧化硅的含量小于 28wt%)的最大用途是作为高温低热容量炉子的隔热材料。非连续的或棉状的纤维可用作短纤维棉、毡、毯、纸和板。短纤维棉是用高岭土基材料的熔体经纺丝或空气喷射而成。熔体纺丝时,熔化的材料被输送到垂直取向而又迅速转动的圆盘,借助离心力的作用,纤维从圆盘甩出来。在吹制工艺中,熔化的材料被浇入通有高速气流的通道中。气流来自压缩空气,熔体被吹散,气流进入融滴并将融滴拉长而形成纤维(Cook,1991)。只有熔体含有相当数量的氧化硅才适合于这些工艺,因此所获得的纤维在耐热性方面受到限制,妨碍了在陶瓷基复合材料中的应用。然而,含 52%氧化铝的纤维能用作 1250℃的隔热材料,含 65% Al_2O_3 纤维可用到 1450℃。

• p. 93 •

在 70 年代用溶胶-凝胶工艺,以碱性氯化铝盐作原料制造出了非连续氧化铝纤维(Sowman,1988)。溶胶中掺入氧化硅起抑制晶粒生长的作用。纤维棉的制造是通过对粘度受控制的溶胶进行干离心纺丝而得到生(坯)丝,然后将生丝煅烧成陶瓷丝。这一工艺与高岭土基熔体的工艺相比,其好处是允许使用较低的氧化硅含量,因为在这一工艺中的流动性是不需要考虑的因素,使获得的纤维更耐高温。商业氧化铝纤维典型的室温断裂强度超过 1GPa,值得注意的是纤维仍然只含有 96%的氧化铝。

70 年代后期研制出了连续氧化铝纤维,并已投入生产,但生产规模比前面叙述的隔热纤维小的多(Stacey,1988)。商业连续氧化铝纤维用氧化铝前驱体溶液、溶胶或泥浆悬浮液进行干纺、拉制或挤压制备生丝,再将生丝分阶段进行煅烧,以获得陶瓷纤维。例如、某一工艺使用的原始混合物是:在碱性氯化铝溶液中加入 0.5μm 的 Al_2O_3 和经过溶解的有机高聚物如聚乙烯醇。这些工艺途径能从多方面适应所使用的配方,但必须小心控制其十分复杂的工艺条件。原材料的纯度、均匀性、分子量和尺寸分布以及工艺条件强烈影响最终产品的显微结构。

由无定型前驱物制得的纤维，其显微结构显示，在生成热力学稳定的α-氧化铝之前，形成了不同的中间过渡相氧化铝。温度升高时，晶粒长大和气孔缩小，同时伴随着不同的过渡相氧化铝生成。在制备过程中，氧化硅或氧化镁的主要作用分别为增加η和δ氧化铝的稳定性和抑制晶粒长大。由凝胶前驱物制造的大多数纤维在1000—1300℃烧成，因此它们通常由这些中间多型体组成，而不是由α-氧化铝组成。

晶粒长大和由此引起的强度下降限制了纤维作为补强相使用的温度。除此之外，如果纤维不处于热力学稳定态，则可能发生相变。最近的进展是由熔体生长单晶氧化铝纤维：用改进的Czochralski方法，其名称叫定边喂膜生长(EFG)，由La Belle(1980)开发。在这一工艺中，纤维通过一小直径的钼坩埚生长并连续绕在卷筒上，能生长成不同的结晶取向。一种商业化纤维的性能列于表2-15中。对于用作高温陶瓷基复合材料的补强剂而言，单晶纤维明显的好处是缺少弱化的晶界相和没有晶粒长大的倾向。

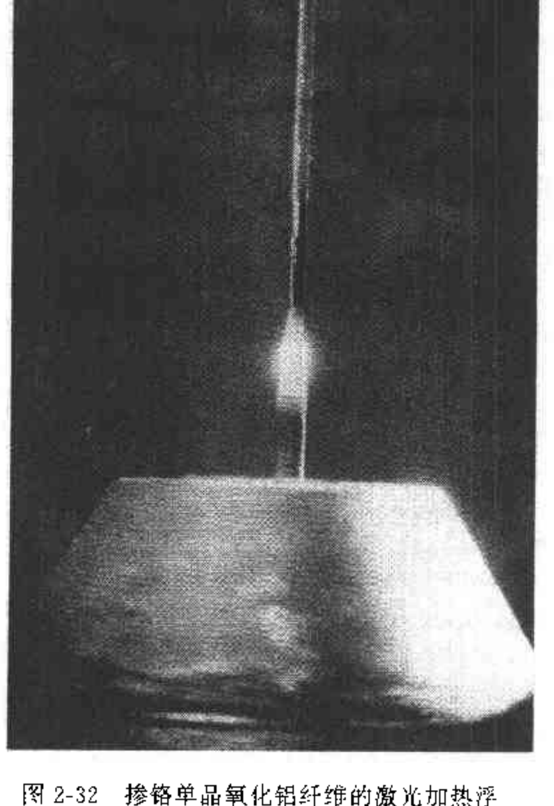


图2-32 掺铬单晶氧化铝纤维的激光加热浮区。挤压成型的生坯棒经过黄铜制成的顶杆，向上输送到点状熔化的加热区。紧接熔区上方的黑色带是有机粘结剂燃烧时生成的碳(引自A Sayir.CWRU)

除EFG工艺外，用激光加热浮区(LH-FZ)技术也可以生长连续单晶氧化铝纤维。用这种方法生产纤维时采用CO_2激光(λ=10.6μm)作为聚焦加热源，局部加热圆棒产生一小范围的熔区，见图2-32。熔区通过表面张力保持在适当的位置。锥形的晶种纤维与料棒的熔化顶端接触并向下移动，直到它被熔体润湿。将晶种纤维的提拉速率和料棒的输送速率进行调整以适合于所要求生长的晶体尺寸。纤维生长时不用容器，排除了来自坩埚腐蚀的污染，使熔体除气过程更加有效，且允许使用很大的温度梯度(Haggerty等，1976)。

· p. 94 ·

除单晶氧化铝纤维之外，还可生产定向凝固(DS)的共晶体，如Al_2O_3-YAG(钇铝石榴石)。氧化铝和DS共晶体Al_2O_3-YAG纤维抗拉强度的比较示于图2-33(b)。这两种纤维在差不多相同的应力下失效，其失效的起因示于图2-33(a)。可以看到在DS-共晶体纤维中具有较大的缺陷，这就意味着它有较高的断裂韧性。

2.4.3 陶瓷制造和显微结构的演变

高密度、高氧化铝含量陶瓷分为两类：a)借助液相的粘滞流动而致密；b)本质上没有液相存在，通过固态烧结达到致密化。固态烧结的氧化铝是很纯的(>99.7wt%Al_2O_3)，要

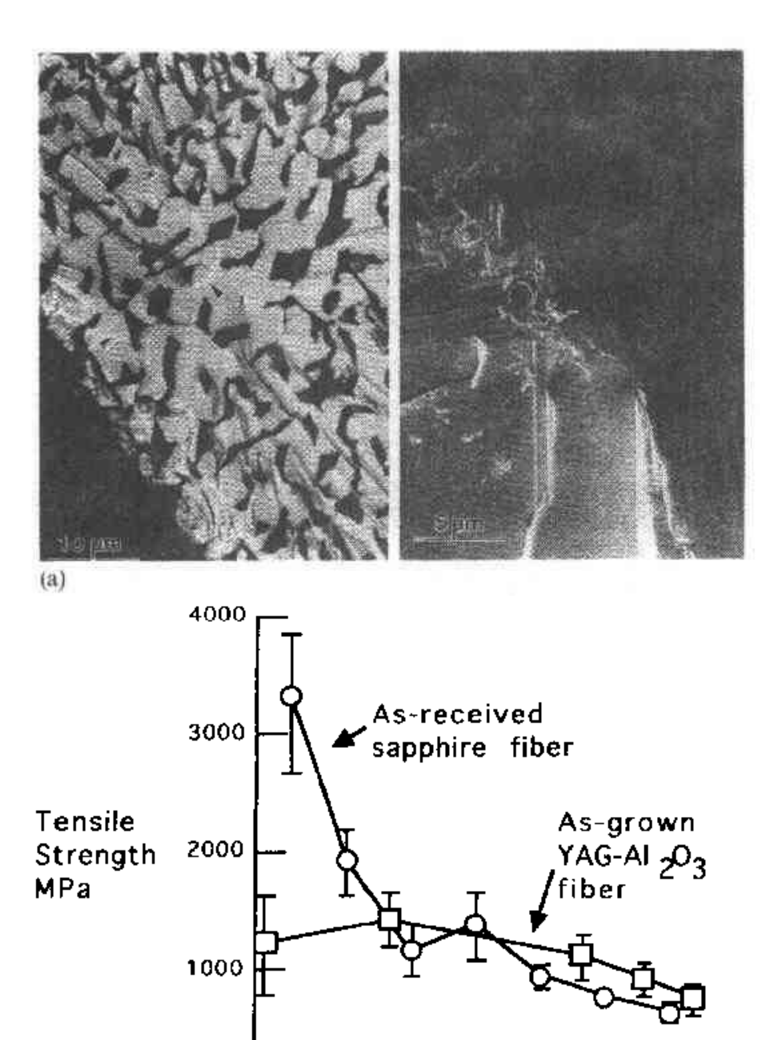


图 2-33 (a)定向凝固 Al_2O_3/YAG 共晶体纤维(左)和 c-轴蓝宝石(右)断裂表面的比较。共晶体纤维有较高的抗拉强度 911MPa,尽管它存在大的缺陷(空洞),其尺寸约为 3.3μm,这就说明在阻碍裂纹的扩展方面得到了很大的改善(高韧性)。蓝宝石纤维的韧性低,对小的表面缺陷和内部缺陷(空洞)很敏感。在这种情况下,具有大小约为 1.4μm 缺陷的纤维的抗拉强度为 400MPa。(b)表示定向凝固 $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$(YAG)共晶体纤维的抗拉强度随温度的变化。这种氧化物-氧化物匹配的显微复合材料纤维系统已设计出来了,使之在高温下保持其强度(在 1400℃为 800MPa)。在共晶系统中高温强度被保持是由于存在非孪晶的 YAG 相,抗高温蠕变是由于沿纤维轴的共晶体结构有大的方向比(厚度与长度之比),造成了高的位错攀移壁垒(引自 A. Sayir, CWRU 和 L. E. Matson, Wright Laboratories, Wright-Paterson Air Force Base, OH)

求很纯的原始粉末和小心的工艺操作。它们大量应用于要求有好的力学性能和/或在高温下有极好的耐腐蚀性能的场合,如钠蒸气灯管。液相烧结(LPS)氧化铝的纯度较低,有代表性的范围为 80—99.7wt% Al_2O_3。虽然如此,值得注意的是,0.3%的杂质对液相烧结是否足够还有疑问。只含有少量晶界玻璃相的许多高纯氧化铝液相烧结材料应用于电子和工程领域,例如 96% Al_2O_3的材料用作微电子线路的基片。

2.4.3.1 块体单晶氧化铝

除了在 2.4.2.3 节讨论过的结构纤维之外,块体单晶氧化铝在众多商业场合上已开拓了许多应用。从历史上看,合成的蓝宝石和红宝石的第一个工业用途是作宝石、耐磨损的导丝器、钟表构件和拉金属丝的拉丝模(Belyaev, 1980)。它的另一个更为熟悉的用途是红宝石-掺铬的单晶氧化铝可作一种重要固态激光器的激活光学元件。

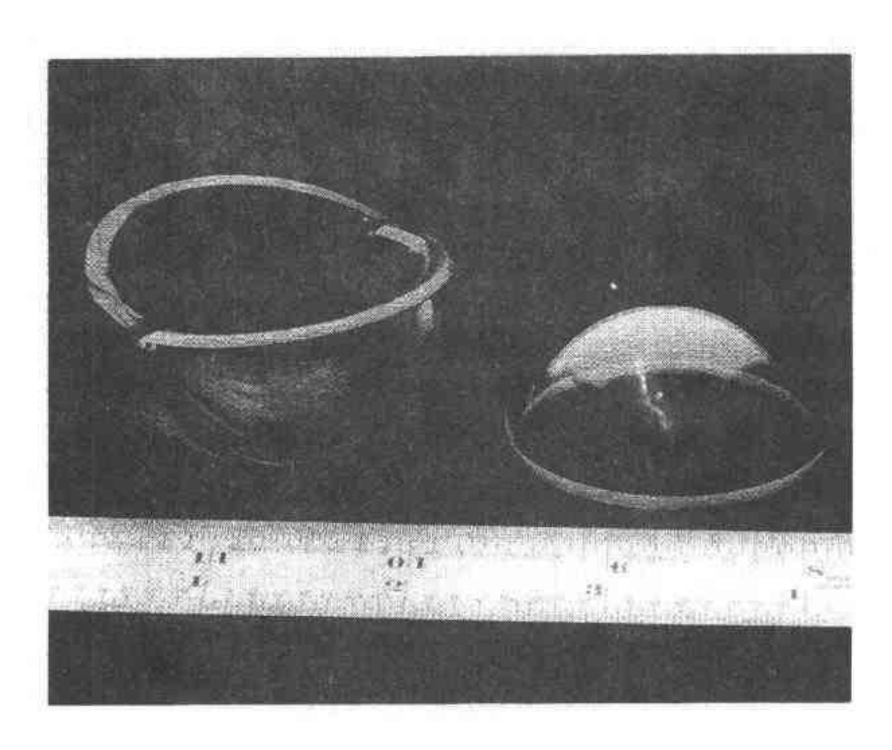


图 2-34 块体单晶氧化铝的实例。用 EFG 工艺制造的半球形导弹整流罩(引自 Saphikon,Inc.,Milford,NH)

由 EFG 派生出来的工艺使单晶氧化铝具有的极好的综合性能,能在多种应用中加以利用,这些应用包括:蓝宝石上外延硅的集成电路基片,照明用的弧光灯管,医用激光器的光波导管(空心纤维),和(最主要的商业应用之一)用作超级市场激光扫描器的抗擦伤窗口。EFG 工艺适用性的一个实例是制造如图 2-34 所示的半球形导弹整流罩。

2.4.3.2 固态烧结

· p. 96 ·

多晶氧化铝的固态烧结是由于商业需求而发展起来的(举例见 Bennison and Harmer,1990a)。50 年代后期,美国通用电气公司实验室的研究人员需要一种半透明的、在高温下耐碱金属侵蚀的材料用作钠蒸气灯的灯管,现在这种灯已广泛用于街道照明。首要的问题是烧结的材料有气孔,在本质上是不透明的,因为气孔能有效地散射可见光。Coble (1961) 决定加入 0.25wt%MgO,将氧化铝在 1900℃的氢气氛中烧成。烧结体的晶粒细,气孔率低,呈半透明状,见图 2-15。这种材料的商业名称叫 Lucalox(来自 transLUCent ALumimum

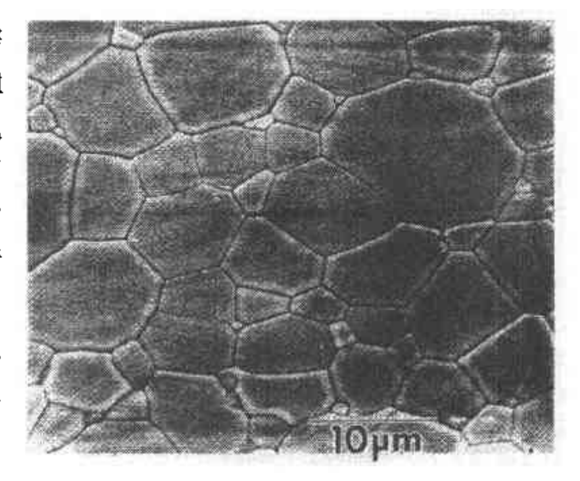


图 2-35 掺杂 MgO 的、具有等轴状晶粒结构的高密度氧化铝的SEM图像(引自 Handwerker 等,1989)

OXide)。

自从 Coble 开创性的研究以来，确定 MgO 抑制 Al_2O_3晶粒长大的机理就是一项主要的研究任务。然而，早期的固态烧结研究被晶界的液相(由无意的杂质产生)和原始粉料中的团聚体形成的气孔率这两者的存在弄得复杂化了。最近才克服这些困难。例如 Handwerker 等(1989)指出，在名义上没有掺杂的氧化铝中，大的、各向异性的和小晶面的晶粒长大的原因是由于在烧结温度下出现液相。

· p. 97 ·

Bennison 和 Harmer(1990b)在采用很高纯度材料的一组实验中证实，MgO 能使晶界移动的速率比原来的降低 50 倍。Rodel 和 Glaeser(1991a,b)进一步指出，氧化镁的作用取决于单个晶粒的结晶学形貌。在模型实验中，掺杂 MgO 的作用是抑制{1120}晶面的移动。Baik 和 Moon(1991)的结果认为，掺杂氧化镁产生的作用是间接的：Mg 和 Ca(即使在最纯的氧化铝中也是存在的)偏析在晶界处，Ca 的偏析对结晶取向是高度敏感的，而 Mg 是不敏感的；当 Ca 和 Mg 同时存在时，Ca 偏析的各向异性现象将减少。

2.4.3.3 液相烧结

大部分商业氧化铝都有意加入 CaO 和 SiO_2。SiO_2在氧化铝中的溶解度低，在高温下形成液相偏析在晶界处。液相烧结时掺杂 MgO 的作用类似于固态烧结；不含 MgO 的液相烧结氧化铝，其晶粒是各向异性的，并出现小晶面；而液相烧结氧化铝中 MgO 的存在能获得大小均匀的晶粒。

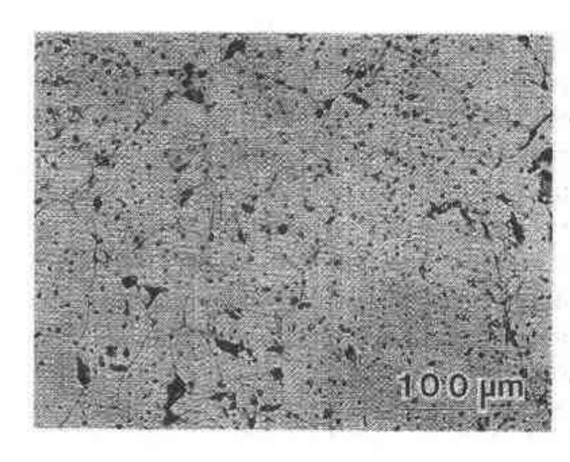


图 2-36 经 1440℃10 分钟烧结、含有由杂质形成的大量液相的氧化铝的显微结构(根据 Morrell,1985)

商业纯氧化铝晶粒的异常长大(见图 2-36)是由于晶界玻璃含 Ca,Si 杂质(Handwerker 等,1989)。事实上，原始粉末在化学上的不均匀性比它在形态上的不均匀性(如大颗粒或硬团聚体)更可能是造成异常晶粒长大的原因。人们已经了解液相烧结在晶粒的小晶面-基体的界面处，小晶面不继续长大的晶粒与液相之间的定性关系。Song and Coble (1990)在掺杂含 0.25mol% Na_2O+SiO_2,$CaO+SiO_2$,$SrO+SiO_2$和 $BaO+SiO_2$的氧化铝中，已观察到片状的异常晶粒。他们认为，片状晶粒形成的推动力在于正在长大的和正在缩小的晶粒的溶解度不同，这是由于氧化铝相对于液相的曲率半径和各向异性的界面能有差别。晶粒长大受到气孔的阻碍作用所控制，直到坯体达到一临界密度；超过这一临界密度，晶粒长大变成由溶解-沉淀过程的界面反应所控制。掺杂剂要能增加界面反应的速率和使基础晶面成为最低能量的晶面。Hansen 和 Phillips(1983)在 99.8%液相烧结的氧化铝中观察到了(0001)、{1012}和{1120}小晶面。

· p. 98 ·

除了其它生成液相的杂质外，氧化镁添加剂能使氧化铝晶粒形成接近 120°的二面

角，从而形成尺寸分布狭窄的等轴晶状显微结构，这就可以认为全部晶界的能量大约是相等的。因此，氧化镁有均化液相烧结氧化铝的显微结构和减少液相烧结氧化铝晶粒各向异性的作用，类似于在固相烧结氧化铝中的作用。然而液相烧结氧化铝与固相烧结氧化铝相比仍然有异常大的晶粒。这种均化作用的机理在有液相存在时必然是完全不同的。有人提出，氧化镁改善了氧化铝中硅酸盐液相的润湿行为。已经知道(Handwerker 等，1989)氧化镁加入到系统中增加了 SiO_2 在氧化铝中的溶解度，当氧化镁存在时，晶界的氧化硅含量降低。

Kayser 等(1987)认为，基体晶粒长大速率下降的顺序为：不掺杂的氧化铝、氧化铝＋钙长石、氧化铝＋钙长石＋氧化镁、氧化铝＋氧化镁。他们认为这种现象是由于清洁的晶界与有玻璃相的晶界的迁移率之间的差别所引起的。如果玻璃相的分布从整个显微结构来看是不均匀的话，就会使晶粒以不同的速率长大，使晶粒变粗。TEM 的研究表明，硅酸盐液相只润湿氧化铝晶粒的长〈0001〉晶面而不润湿晶粒尾端。Show 和 Duncombe(1991)也发现钙长石玻璃只润湿氧化铝中的某些晶界，这取决于晶界处结晶取向的失配。

总之，氧化镁是固态和液相烧结氧化铝两者显微结构的稳定剂。氧化镁通过固溶体的牵制作用减少晶界的移动，从而减少气孔-晶界分离的倾向，避免由不均匀的素坯组分和/或不均匀的液相分布引起的异常晶粒长大。值得注意的是烧结时晶粒长大和/或液相的存在形成的显微结构可使材料表现出所需的 R 曲线特性，这是因为长柱状晶粒能在裂纹尾部以桥联方式产生裂纹闭合力(见第 7 章第 7.3.4.3 节)。

2.4.3.4 商业氧化铝的显微结构与性能的关系

商业氧化铝的显微结构与它的宏观性能密切相关。Morrell(1985)将商业氧化铝按氧化铝的重量百分含量分为 6 类，即：

固态烧结：＞99.7

液相烧结：1) 99.0－99.7

2) 96.5－99.0

3) 94.5－96.5

4) 86－94.5

5) 80－86

纯 α-氧化铝比大多数硅酸盐陶瓷更致密、更硬、更具刚性和更耐高温，因此一般来说在氧化铝陶瓷中增加第二相的比例，会降低其密度、弹性模量、强度、硬度和耐热性(Morrell，1987)。然而，制造较高氧化铝含量的产品需要纯的原料和高的烧成温度，增加了产品的成本。有意识的加入添加剂来制造氧化铝有许多原因：降低烧成温度，允许使用较便宜的纯度较低的原料，改善成型时泥浆的流变行为和调整产品的性能(Morrell，1987)。商业上现成的氧化铝材料品种很多，每种材料都有其性能范围。在这一节将要提供的资料具有一般性的指导意义。另外，显微结构的变化(如气孔率、晶粒和第二相的组分)对性能(如强度和热导率)也有重要影响。

• p. 99 •

固态烧结氧化铝是采用高纯度粉末制备的晶粒均匀的单相陶瓷。在空气中烧成的产品可能含有一些残留的气孔。但在还原气氛中，通常为氢气烧成的产品能完全消除气孔

率。通常是在空气中于1600—1700℃进行烧结。保留大约5%气孔率的原因很简单,在烧结的最后阶段,氧化物基体内部所有的气孔都成了孤立气孔,因此,气孔的进一步缩小必须使气孔内部的气体溶解于氧化物中并扩散到外表面。氮气在烧结温度下不溶于氧化铝,因此气孔的缩小只能进行到不断增加气孔内的气体压力与减小表面能的驱动力达到平衡为止。用作钠蒸汽灯灯管的粗晶半透明氧化铝在1700—1800℃温度下于氢气中进行烧结,以提高排除气孔的速率。材料在氢气中烧结是由于氢在氧化铝中有较大的溶解度和高的扩散系数。为了增大平均晶粒尺寸,则在高温下进行烧成。由于氧化铝的折射指数具有各向异性(见表2-15),在每一晶界处都会引起一部分光的散射。大的晶粒尺寸降低了晶界的线密度,从而增加了可见光的总透过率。当99.8%氧化铝的材料用作在很高温度下使用的耐火材料时,如作坩埚,材料中不能加入氧化镁,因为它在高温下容易挥发,所以在这些应用中所用的氧化铝都有典型的粗晶粒显微结构。这些"重结晶"氧化铝耐火材料的性能相对较差是由于平均晶粒尺寸大的缘故,见表2-20。为了控制晶粒长大,即使加入小量的氧化镁0.1%来控制晶粒生长也能使获得的液相烧结氧化铝大为强化,使之能在要求有高温电绝缘性能的领域得以应用,如容具、热电偶,以及小截面和薄壁部件如棒或管。

· p. 100 ·

许多工程氧化铝陶瓷含99%—99.7%的氧化铝,因此都有一定的玻璃相。典型的晶粒尺寸范围为2—25μm,其产品的强度特别高(表2-20)。细晶粒的99%氧化铝可应用于诸如髋关节等场合,而较粗晶粒的材料可用于电绝缘部件。

表 2-20 高密度氧化铝的典型性能

Al_2O_3(wt%)	>99.9	>99.7[a]	>99.7[b]	99—99.7
密度($g\cdot cm^{-3}$)	3.97—3.99	3.6—3.85	3.65—3.85	3.89—3.96
硬度(GPa),HV 500g	19.3	16.3	15—16	15—16
断裂韧性 K_{IC}($MPa\cdot m^{1/2}$)	2.8—4.5	—	—	5.6—6
杨氏模量(GPa)	366—410	300—380	300—380	330—400
室温弯曲强度(MPa)	550—600	160—300	245—412	550
热膨胀系数(10^{-6}/K) 200—1200℃	6.5—8.9	5.4—8.4	5.4—8.4	6.4—8.2
室温热传导率[W/(m·K)]	38.9	28—30	30	30.4
烧成范围(℃)	1600—2000	1750—1900	1750—1900	1700—1750

a 不含MgO二次再结晶;b 含MgO。

94.5%—99%氧化铝的材料含有较大比例的晶界玻璃相,为了获得所需的致密化行为和最终产品的性能,必须小心控制玻璃相的组分。晶界玻璃相通常包括加入的氧化物(如氧化钙或氧化镁)在内的铝硅酸盐。氧化铝中的玻璃只简单地作为致密的助熔剂时,其显微结构显示氧化铝晶粒均匀分布并完全被玻璃相隔开。在更高温度下烧成的其它氧化铝材料,可能出现氧化铝的重结晶,以提供内部相互连接的网络。在这些材料中,气孔通常位于氧化铝和玻璃相之间的界面处,典型的性能示于表2-21。

表 2-21 低质氧化铝的典型性能

Al_2O_3(wt%)	99—96.5	94.5—96.5	86—94.5	80—86
密度($g\cdot cm^{-3}$)	3.73—3.8	3.7 3.9	3.4—3.7	3.3—3.4
硬度(GPa),HV500g	12.8—15	12—15.6	9.7—12	—
杨氏模量(GPa)	300—380	300	250—300	200—240
弯曲强度(MPa)	230—350	310—330	250—330	200—300
热膨胀系数($\times10^{-6}$/K) 200—800℃	8—8.1	7.6—8	7—7.6	—
室温热导率[W/(m·K)]	24—26	20—24	15—20	—
烧成范围(℃)	—	1520—1600	1440—1600	—

虽然这些氧化铝不能在很高的温度下使用,但它们在电子行业有许多用途,一般说来,第二相的存在取决于所用的组分、烧成温度和冷却速度(冷却速率越快,玻璃相越多)。诸如钙长石($CaAl_2Si_2O_8$)、莫来石($Al_6Si_2O_{13}$)、堇青石($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)和钡长石($BaAl_2SiO_8$)等晶相可在冷却时形成或在 900℃以上通过延长加热时间从玻璃中析晶。Powell-Dogan 和 Heuer(1990)表征了一系列 96%氧化铝陶瓷的显微结构,材料中含 2wt%—3wt% Si_2O_2,0.4wt%—1.4wt%MgO,0.06wt%—1.5wt% CaO 和 0.05wt%—0.25wt% Na_2O。观察到的晶化难易程度强烈地依赖于晶间玻璃相中氧化镁与氧化钙的比例。含玻璃氧化铝陶瓷的力学性能取决于玻璃的热膨胀系数和晶化程度(Powell-Dogan 等人,1991;Knapp 和 Cawley,1991)。特别是与晶界玻璃细析晶有关的体积变化似乎会诱发显微裂纹,使材料的断裂强度降低。

· p. 101 ·

然而,晶界玻璃的存在并不是一定有害的。例如,常需要对基片进行金属化使铜焊或银焊得以进行并同时提供导电的表面。如钼锰法工艺(Kohl,1967)或厚膜电路工艺(Harris and Lall,1991),在烧结时都要依赖涂在基片上的粉末与基片中原有的晶间玻璃发生

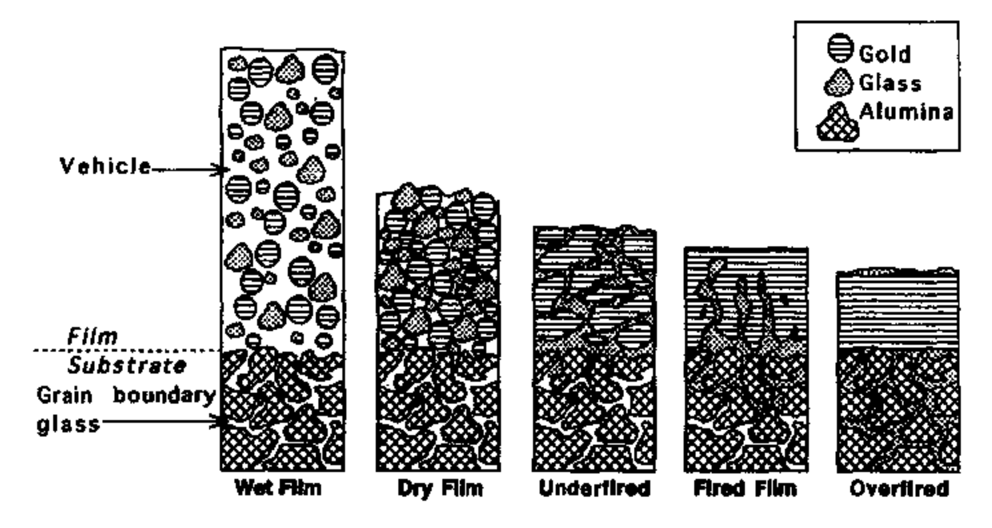


图 2-37 低质氧化铝基片(含玻璃)表面上厚膜电路的烧成示意图。烧成时,玻璃在基片和金属层之间形成机械连结。如果该系统过烧,玻璃从金属中完全剔除,则形成弱结合

相互作用。图 2-37 是厚膜电路显微结构演变的示意图。将所要求的金属或导体和能在低温下熔化的玻璃粉混合物调成泥浆，涂在基片的所需区域，烧成时金属颗粒熔化在一起以形成导电线路；而玻璃颗粒熔化并开始溶解到陶瓷基片中更耐火的玻璃里。这样的结果是强结合，结合层的性能是逐渐变化的。

含 80%--94.5%氧化铝的材料一般用作绝缘子或低温机械部件或耐火材料。玻璃结合的绝缘子和机械部件在低于 1500℃温度下烧成，它们在相当低的温度下可能会受玻璃粘滞流动的损害。如果采用非等轴的氧化铝颗粒，在材料的制备过程中玻璃流动的特性可以使颗粒重排，从而导致各向异性的晶粒结构和性能。

2.5 氧化锆

氧化锆和含氧化锆材料的传统应用是：铸造用的砂和粉、耐火材料、陶瓷、涂层颜料、磨料。这些应用仍然占所用氧化锆的大部分吨位。然而，氧化锆基陶瓷的热力学和电学性能，使它能在先进陶瓷和工程陶瓷中有广泛的应用。Ryshkewitch(1960)和 Garvie(1970)对当时有关氧化锆的知识作过早期评论。氧化锆行业近期研究水平的评估可借鉴一系列的关于氧化锆的科学技术会议论文集，即由美国陶瓷学会出版的 I—IV卷(1981,1984,1988,1992)。氧化锆制品如挤压模、机器的耐磨件、陶瓷发动机的活塞顶，氧化锆正在从韧性、抗磨损和耐热性方面开拓它的应用，用氧化锆作增韧剂的复合材料，如 ZTA(氧化锆增韧氧化铝陶瓷)也有希望用作切削刀具。离子导电氧化锆能用作氧传感器的固体电解质、燃料电池、炉子的发热元件(见本卷第 7 章的第 7.7 节和第 11 章的第 11.4 节)。
• p.102 •

2.5.1 矿物原料和粉末制造

氧化锆的主要来源是锆英石($ZrSiO_4$)矿，其中的主要杂质是 Al_2O_3,HfO_2和 TiO_2。商业锆英石采掘于海滩砂砾，在澳大利亚、印度、南非、俄罗斯、中国和美国的海滩蕴藏着大量的锆英石。大部分锆英石直接用来制造碱性炼钢用的耐火材料和玻璃池窑的炉衬，蜡型精密铸造和翻砂铸造用的沙粒和清理铸模用的粉，以及磨料(Garnar,1983)。氧化锆的其它来源是氧化锆矿，这种矿物是 80%－90%的单斜相氧化锆，其主要杂质是 TiO_2,HfO_2,SiO_2和 Fe_2O_3。商业氧化锆矿的矿藏分布在巴西和南非。

氧化锆的制造分四个阶段(Clough,1985)：a) 锆英石分解；b)锆组分的溶解；c) 锆组分的沉淀；d) 煅烧成氧化锆。分解锆英石的两种主要工艺是：热分解为 SiO_2和 ZrO_2；化学分解为 Zr 和 Si 的化合物(Heathcote,1991)。采用的技术取决于产品要求的纯度、颗粒尺寸、形态和表面积。

普通的热分解方法是将锆英石喷射到 6000℃以上的等离子电弧区，使之熔化并分解为氧化锆和氧化硅。当材料离开等离子区时被迅速淬火，因此 ZrO_2和 SiO_2不会再化合。然后将这种球形颗粒产物进行处理：或者与氢氧化钠一起煮沸以溶解和除去氧化硅，或者用硫酸处理以溶解和以硫酸锆的形式将氧化锆分离出来。锆英石也可通过与碳反应生成碳氮化锆进行热分解，碳氮化锆容易氧化而生成氧化锆。

化学分解的方法可进一步分为两种，即氯腐蚀和碱腐蚀。锆英石砂与焦炭和氯气在

800—1200℃发生氯化反应生成气相的 $ZrCl_4$和 $SiCl_4$，它们能用冷凝器分离，四氯化锆通入水中，生成 $ZrOCl_2$溶液。锆英石也能与周期表中的 IA 和 IIA 族氧化物、氢氧化物和碳酸盐，如 NaOH、$NaCO_3$和 CaO 反应而发生分解，与 NaOH 或 Na_2CO_3在高温下反应生成锆酸钠、硅酸锆钠和硅酸钠(Farnworth 等，1980)。硅酸钠与水一起过滤而被除去，而锆酸盐离子水解生成复杂的水合氢氧化物。无论在何种工艺中，含锆的分解产物均溶解于酸性的溶液中。通过沉淀过程将氧化锆与酸溶解的杂质分离和将产物煅烧获得纯氧化锆。在某些情况下"起稳定作用的氧化物"，如 CaO，MgO 或 Y_2O_3(见 2.5.2 和 2.5.3 节)可以与氧化锆共沉淀，或以盐(如硝酸钇)的形式在喷雾干燥过程中分散于氧化锆中。

• p. 103 •

制造超纯氧化锆粉的许多新技术目前正在进行研究。例如，粉末的制备方法包括熔铸(Blackburn 等，1988)、气相反应(Hori 等，1984)、水热沉淀(Hishinuma 等，1988)和溶胶-凝胶工艺(Tokudome 和 Yamaguchi，1988)。一般说来，这些技术的特点是需用高级的原材料和高的工艺成本，因此它们只适用于特殊的应用。

2.5.2 单晶 ZrO_2的晶体结构、多型体和物理性能

氧化锆存在三种稳定的多型体：单斜相(m)、立方相(c)、和四方相(t)、见本卷第 1 章第 1.3.1 节和 1.7 节。

纯氧化锆的单斜相到 1170℃是稳定的，超过这一温度转变为四方相，然后在 2370℃转变为立方相，直到 2680℃发生熔化。由单斜相变为四方相有滞后现象。冷却时，由 t-相到 m-相的相变在冷却到 1170℃以下约 100℃的温度范围内发生。由 t-相变为 m-相的相变是马氏体相变，冷却时会引起大约 3%—4%的体积增加。这一体积变化足以超过 ZrO_2晶粒的弹性限度，势必引起开裂。因此制造大的纯氧化锆块体材料是不可能的。然而，Garvie 等(1975)提出利用这一相变来改善氧化锆陶瓷的强度和韧性。他们认为，在立方相基体中被约束的亚稳定四方相颗粒在扩展的裂纹解除这一约束时能引起转变为单斜相的相变。伴随着马氏体相变的体积变化和剪切应力能阻挡裂纹的张开，从而增加陶瓷抵抗裂纹的扩展，即增加了陶瓷的韧性。Green 等(1989)、Evans(1984)和 Claussen(1984)发表了所谓氧化锆"相变增韧"的综述。然而，必须承认，在立方氧化锆基体中四方氧化锆颗粒的存在而引起韧性和强度的增加来自几方面的原因，包括裂纹偏转(在所有的两相陶瓷中都发现裂纹偏转)，相变增韧和微裂纹增韧(Faber and Evans，1983)。在第 8 章 8.3 节将对一般情况下陶瓷的增韧和特殊情况下陶瓷的相变增韧作更完善的讨论。

在粉末混合物中，纯 ZrO_2的多型体能用 X 射线衍射鉴别，尽管区分四方相和立方相的衍射峰有困难。Garvie 和 Nicholson(1972)和 Schmid(1987)叙述了用 X 射线衍射技术对氧化锆多型体混合物进行定量分析的方法。然而，在立方、四方和单斜相的三元系统中，没有可能用 XRD 进行定量分析。在这种情况下，唯一准确的方法是中子衍射(Howard 和 Hill，1991)。

• p. 104 •

要辨别氧化锆合金系统中的多型体更为困难。已经知道晶格常数随阴离子的类型和浓度而变化，以及单位晶胞的畸变会影响其结构因子。因此，合金系统的定量分析是困难的，当系统的平衡形成时，建立系统的实验性标准是必要的，但这只能应用于特定的系统

和热过程(Evans 等人,1984)。表 2-22 列出了单晶氧化锆的某些典型性能。

表 2-22 单晶氧化锆的物理性能

多型体	立方	四方	单斜
熔点(℃)	2500—2600	2677	—
密度($g \cdot cm^{-3}$)	5.68—5.91	6.10	5.56
硬度(GPa),HV 500g	7—17	12—13	6.6—7.3
热膨胀系数	7.5—13	8—10 ∥ a axis	6.8—8.4 ∥ a-轴
($\times10^{-6}$/K)0—1000℃		10.5—13 ∥ c-axis	1.1—3.0 ∥ b-轴
			12—14 ∥ c-轴
热导率[W/(m·K)]100℃	1.675		
1300℃	2.094		
折射率	2.15—2.18		

a 性能与稳定剂的种类和含量有关,表中所列为典型值范围。

2.5.3 二元氧化锆陶瓷的制造和显微结构控制

由于纯氧化锆的高熔点和化学惰性,它作为耐火材料使用是有吸引力的。然而,在热循环时由四方到单斜的相变,会引起材料严重的整体开裂。因此,氧化锆的许多应用都要求它用碱土氧化物或稀土氧化物合金化,使它具有全部或部分被稳定的结构。所谓"被稳定"是指立方多型体固溶体直到室温的动力学稳定状态。避免在中温下形成四方相,可以消除在低温由四方相变为单斜相的相变。全稳定是指相组成从绝对零度至凝固区域都为单相。虽然上述材料避免了由 t-相相变为 m-相所引起的有害体积变化,但抗热震仍是一个主要问题。这是由于同时导致了热膨胀系数的增大和热导系数的降低。在加热或冷却时,低的热导会引起很陡的热梯度;高的热膨胀系数会产生大的热应变或高的应力。发现只有加入足够的合金元素到部分稳定的立方相中,才能与使它的抗热震性得到改善,使部分稳定的氧化锆 PSZ 能用作耐火材料,后来,由于它具有相变增韧所引起的高韧性,PSZ 发展成为一类工程陶瓷。

除了最常用的稳定剂(Ca,Mg,Ce,和 Y 的氧化物)以外,实际上全部稀土元素都能与氧化锆形成固溶体。一般说来,在八重配位(即四方和立方)锆离子的位置,一些离子能稳定氧化锆相,条件是该离子半径与 Zr^{4+} 离子半径相差不超过 40%。稳定过程的确切机理仍然不清楚。在某些情况下,离子键合的比例增加时,会使立方相结构更稳定。另外,一些合金添加剂促使阴离子的有序化(阳离子仍然是无序的),使晶格更稳定。

· p. 105 ·

在以下几节里要叙述的是:为获得最佳的显微结构,根据二元相图和制备材料所用的热处理制度,讨论部分稳定氧化锆性能、工艺和显微结构。

2.5.3.1 ZrO_2-MgO

Grain(1967)发表的相图已广泛报导,如图 2-38 所示。氧化镁部分稳定氧化锆(Mg-PSZ)有代表性的组分是含量约 8mol%氧化镁。制备的第一步是在立方单相区的固溶热处理(约 1800℃、2—4h,与组分有关),随后迅速冷却。这一淬冷的速度太快以致于不能析出适量的四方相得到平衡,但却能促使很细的四方相析出物均匀成核。但必须限制最快的冷

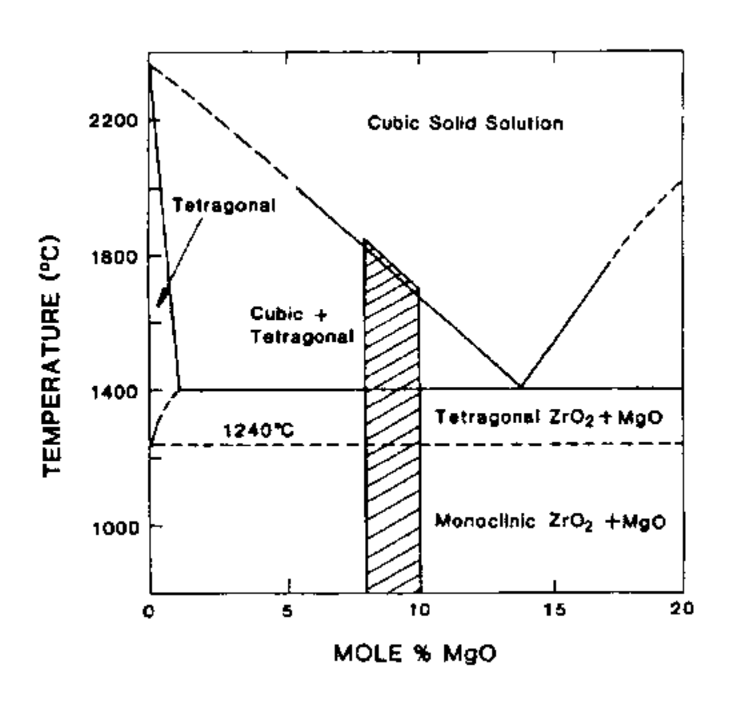


图 2-38　ZrO_2-MgO 富氧化锆端的相图(引自 Grain,1967)。阴影区为商业 Mg-PSZ 的组分范围

却速率,以避免热震引起的后果。重新加热到 1400℃保温(退火),使四方相颗粒粗化并抑制氧化镁进入立方相基体。如果能避免退火过度,所获得的显微结构是在立方相基体中出现很细的四方相析出物。小的四方相颗粒(0.2μm)在冷却时,由于立方相基体的存在能以亚稳态的形式保留下来。较粗的四方相颗粒在冷却时自发地相变为单斜相。用优化工艺制造的立方相基体中有亚稳四方相或单斜相的 Mg-PSZ,其显微结构示于图 2-39。

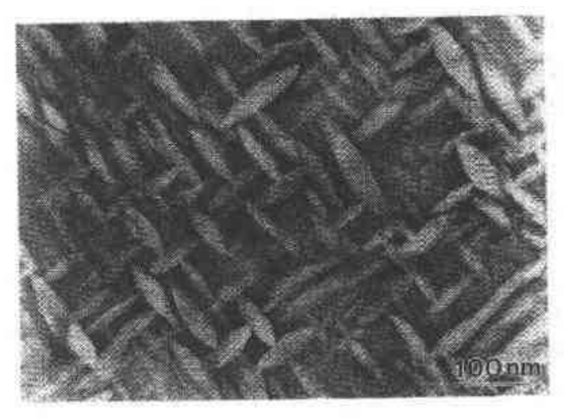


图 2-39　经最佳条件退火的 Mg-PSZ,在立方相基体中由扁球状四方相析出物组成的显微结构明场 TEM 图(引自 A. H. Heuer,CWRU)

如果四方相析出物颗粒超过邻界尺寸,它们或者自发地或者在外界应力的作用下变为单斜相。值得注意的是其临界尺寸取决于许多因素,包括受约束的程度(无论颗粒是在基体中还是以粉末形式存在),温度和组分。析出物的影响,包括颗粒形状和尺寸对致密陶瓷的断裂强度和韧性的作用将在第 8 章的 8.3.1 节作详细讨论。

商业 Mg-PSZ 在 1100℃进一步进行亚共析退火以改善其室温性能。商业 PSZ 的显微结构很少进行优化,更常用的工艺是在立方区烧结之后随炉冷却,或是从烧结温度迅速冷却至退火温度保温。这种热处理制度能形成较多的四方相非均相成核,因此会形成较厚的晶界四方相膜,冷却时则变为单斜相。而且,非均相成核的析出物还会在晶粒内形成。这

种析出物的尺寸在以后的1400℃保温时会迅速长大。这样一来，形成的析出物也会足以大到在冷却时变为单斜相，从而使保留下来的亚稳四方相总量减少，而亚稳四方相对相变增韧是有用的。

众所周知，晶界结构强烈地影响陶瓷的性能，例如杂质晶界相能为裂纹成核提供场所，同时降低高温强度。对PSZ材料来说，原始粉末必然含有0.1%－0.4%SiO_2、一些Al_2O_3及其它杂质(Leach，1987)。SiO_2有两个主要来源，在共沉淀粉末中，SiO_2来自前驱体锆英石；如果粉末用氧化硅作球磨介质再进行球磨，由于球磨介质的磨损使SiO_2的含量增加(Ruhle等，1984)。在掺杂MgO和Y_2O_3的氧化锆陶瓷中生成的晶界液相能起烧结助剂的作用。在MgO-PSZ材料中，晶界相的分布和润湿性能取决于生成的镁硅酸盐。镁橄榄石(Mg_2SiO_4)以孤岛状存在，似乎是不润湿的；而顽辉石($MgSiO_3$)则显示出润湿的特性，并沿着全部晶界伸展。孤立的镁橄榄石颗粒强烈地约束着单斜相区域，这就可以认为抑制了显微裂纹的扩展，从而使四方相变为单斜相的相变成核更为困难。可是MgO由基体进入晶界会促使单斜相的生成，对力学性能是有害的。近来Drennan和Hannink(1986)发现加入0.25%SrO，通过改变晶界相能提高力学性能。

2.5.3.2 ZrO_2-CaO

• p. 107 •

Ca-PSZ和Mg-PSZ有许多相似之处。虽然对CaO-ZrO_2相图已作了大量研究，但通常采用的是Stubican和Ray(1977)提出的、Hellman和Stubican(1983a、b)进一步改进的相图，如图2-40所示。$CaZr_4O_9$的稳定性还未作出肯定的验证，因此在一些相图版本中被省略了(如Stubican等，1984)，其中包括用$Ca_6Zr_{19}O_{44}$(在27mol%CaO处)来代替$CaZr_4O_9$。

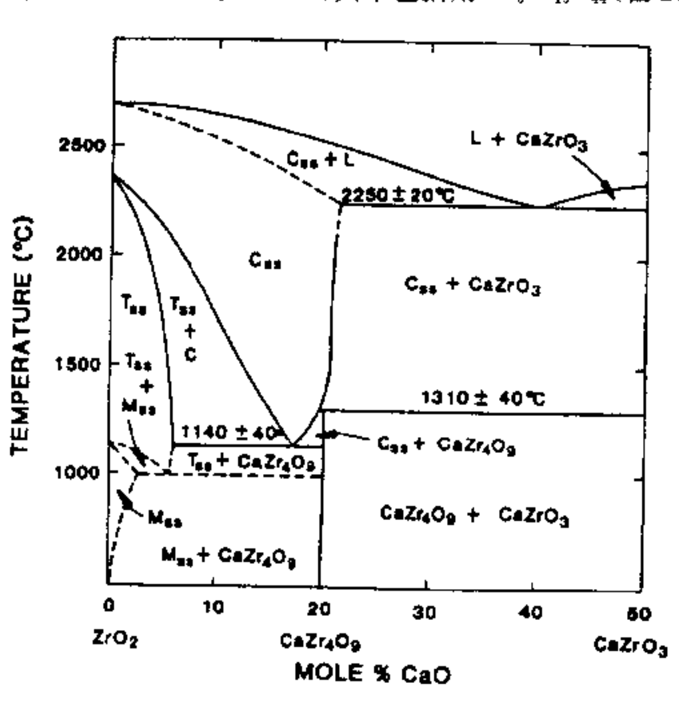


图2-40 ZrO_2-CaO相图的局部
(根据Hellman和Stubican，1983)

已报道了不同温度和不同组分的共析分解。Marder等人(1983)报道了立方固溶体的分解温度为1000℃，其组分为15mol%CaO。另外，Hellman和Stubican(1983a，b)报道了当活性粉末延长热处理时间时，其共析温度和组分分别为1140±40℃和17±0.5mol%CaO。后一种技术可望较快地达到平衡，因而被认为具有较高的可靠性。正如同其它的氧化锆系统一样，共析转变是很缓慢的，在常规的热处理样品中是不常见的，使亚稳态相区的扩大受到限制。

与缓慢共析转变域相连接的大立方相区域的存在，能使

全部立方结构通过迅速冷却而保留下来，这就是氧化钙稳定氧化锆固体电解质的基础。具体来说，正如MgO系统的情况一样，其结构实际上是由立方相所组成，但这种立方相中含有均匀成核的、分布均衡的四方相。适当的热处理能使这些四方相颗粒长大到一定尺寸，使它们处于亚稳态并且在裂纹扩展时的应力作用下发生相变。四方相颗粒尺寸约为0.1um的情况下能获得最佳力学性能。但是，该热处理工艺能够可行的温度/组分区域很小。

· p.108 ·

2.5.3.3 ZrO_2-Y_2O_3

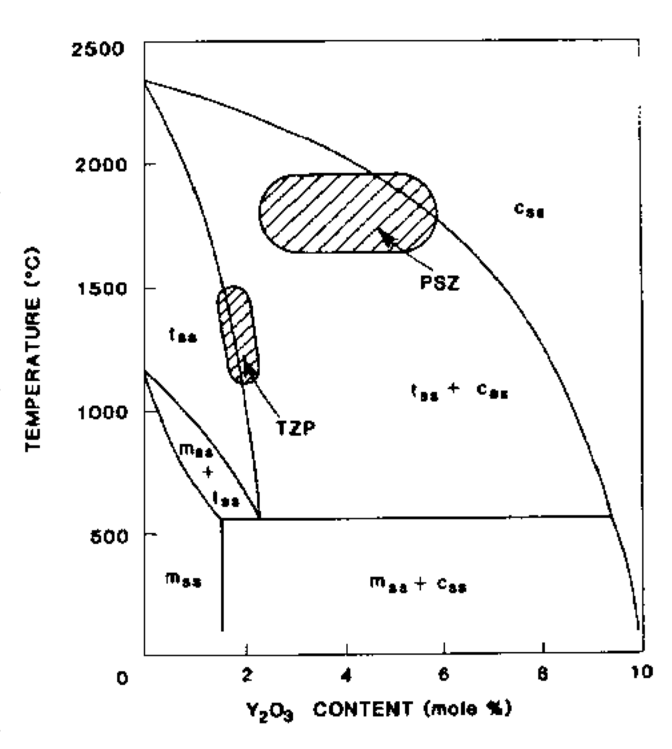


图 2-41 富氧化锆端的 ZrO_2-Y_2O_3 相图(Scott,1975)。阴影区表示商业部分稳定氧化锆(PSZ)和四方相氧化锆多晶体(TZP)的组分和制造温度

Scott(1975)提出的相图(图2-41)被普遍引用是由于它能与实验较好地相符，虽然对它还有更新的研究。特别是Ruhle等人(1984)和Lanteri等人(1984)的研究试图更准确地确定 $t/t+c$ 和 $t+c/c$ 相的分界位置。该相图最有意义的特点是 Y_2O_3在极限四方相固溶体中有很大的溶解度。直到约2.5mol% Y_2O_3溶解到与低共析温度线相交的固溶体中，获得全部为四方相的陶瓷(称为四方氧化锆多晶体或TZP)。该陶瓷由Rieth等人(1976)首先报道。采用超细粉和在1400—1550℃的温度范围内烧结，控制晶粒长大的速率能获得细晶粒陶瓷(图2-42)。与PSZ陶瓷中析出物的临界尺寸相类似，TZP陶瓷中也存在临界晶粒尺寸(约0.3μm)，超过其临界尺寸，则自发相变会使材料的强度和韧性下降。临界尺寸的大小取决于组分(含2mol% Y_2O_3时约为0.2μm，含3mol% Y_2O_3时约为1.0μm)和机械约束的程度。

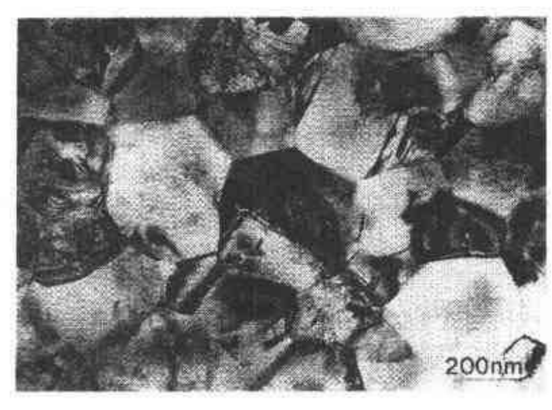


图 2-42 Y-TZP的显微结构明场TEM图，注意其晶粒尺寸很小和缺少气孔率(引自A.H.Heuer,CWRU)

· p.109 ·

TZP与Mg-PSZ相比，其重要优点是能在相对低的温度下进行烧结(1400—1550℃与1800℃相比较)，使TZP陶瓷的生产能利用陶瓷制造厂现成的烧结炉。大部分商业TZP材料含2mol%—3mol% Y_2O_3，主要由等轴状四方相细晶粒构成，典型的晶粒尺寸为0.2—2μm，除此之外，许多材料含有少量立方相，其晶粒尺寸通常比四方相的粗。虽

然高度稳定的材料中更常见的是立方相，但在含 3mol%Y_2O_3及其以上的材料中立方相也是普遍存在的。特别是采用组分不均匀的粉末时，即使稳定剂含量较低也会出现立方相。相图富氧化锆端的不精确性，特别是 $t/t+c$ 相分界位置的不确定性使得要精确地预测立方相的量是困难的。Ruhle 等人(1984)对含 2mol%－3mol%Y_2O_3的 10 种商业 TZP 陶瓷的检测发现，立方相含量在 0%－42%的范围内变化。立方相的形貌是变化的，但通常含有很细的(10nm)四方相析出物，它们被认为是从烧结温度缓慢冷却过程中生产的。关于多晶体晶粒形貌的变化，虽然典型的晶粒形貌具有完整的晶面，但在晶界处含有可观数量硅酸盐玻璃相的材料中，也观察到了外观呈球形的晶粒。

晶界玻璃相通常对烧结性能起重要作用。在实验性的研究中发现超纯共沉淀粉末难以烧结，而同一粉末经球磨后容易烧结。这种影响被认为是由于来自球磨介质的杂质形成的硅酸盐液相所引起的。然而，玻璃组分对材料性能有很大的影响，Lin 等人(1990)指出，硅酸铝玻璃能使钇稳定剂浸出。而硼硅酸盐玻璃不会这样。起稳定作用组分的浸出会降低烧结 TZP 材料的力学性能。

Ruhle 等(1984)在一系列的研究中发现，商业 TZP 材料的显微结构有很大的差别。据报道在晶粒内部和整块陶瓷中均存在明显的溶质偏差。晶粒的内部的偏差是由于氧化锆内部的溶质缓慢扩散引起的，尽管沿晶界玻璃相的迁移是很快的。然而在许多 TZP 材料中，晶粒之间很大的溶质浓度偏差表明：它们在烧结过程的后期没有达到平衡，人们认为这是由于混合氧化物粉末所采用的工艺路线所造成的结果。同时还表明一些制造商故意加人了氧化铝。不同的原始粉末，虽然所含的溶质名义上是相等的，但用它们制造的材料，其韧性值可以从 5.5－11MPa・$m^{1/2}$。

在 ZrO_2-Y_2O_3系统中，大的立方和四方相共存区域的存在能形成 PSZ 结构。在这一区域里，烧结必须在更高的温度(达到 1700℃)下进行，以确保足够的氧化钇溶解，从而生成细的亚稳定四方相颗粒。虽然，在许多方面类似于 Mg-PSZ 和 Ca-PSZ，但 Y-PSZ 形成的结构更为复杂。在从烧结温度缓慢冷却和随后退火的条件下，扩散反应能在立方相基体中生成四方相析出物，四方相析出物的形貌取决于退火温度和时间。可是在较快的冷却温度下将发生位移相变，生成另一种四方相，通常称为 t′相(即 t 相加一撇)，该相 c/a 比值较正常的四方相小，而氧化钇含量与立方相相同。含有大于 3mol%Y_2O_3的氧化锆材料的显微结构被归类为部分稳定氧化锆，正如 Mg-PSZ 材料的结构中存在两相的情况一样。

・p.110・

2.5.3.4 ZrO_2-CeO_2

该系统有一范围很宽的四方相区，其溶解度极限为 18mol%CeO_2，如图 2-43 所示(Tani 等人，1983)。其共析温度为 1050℃，略高于 ZrO_2-Y_2O_3系统，但在四方相区的晶粒大小仍然能使它们以全部为四方相结构而保持下来，如同 ZrO_2-Y_2O_3系统中的情况一样。二者的烧结温度也很相近，通常为 1550℃，而且要求采用超细粉末，以便在陶瓷中形成细的晶粒尺寸。

Ce-TZP 和 Y-TZP 有许多相似之处，尽管在 Ce-TZP 材料中 CeO_2 的添加量在 12mol%－20mol%之间都能获得全部为四方相的结构，这就意味着其组成范围比 Y-TZP 的更广(Tsukuma 和 Shimada，1985)。对于全部为四方相结构所需的最低稳定剂含量，很

明显取决于烧结温度和所形成的晶粒尺寸。Ce-TZP材料通过液相烧结的致密化过程与Y-TZP相类似。超纯粉末只能获得低的密度，而含杂质如Si、Ca，对完全致密化是必不可少的。除此以外，Ce-TZP在烧结时对还原作用更加敏感。烧结时即使有大量的氧气供应，在大样品的中心仍会改变颜色，由于氧含量减少，由外向里颜色从黄到褐色，最终到黑色。

为了获得相同的断裂韧性值，同Y-TZP相比较，在CeO_2-TZP中的晶粒尺寸更大，例如，K_{IC}同样为12MPa·$m^{1/2}$，Y-TZP材料的晶粒尺寸为2μm，而Ce-TZP中的晶粒尺寸为8μm（Tsukuma和Shimada，1985）。这些材料可获得很高的断裂韧性值，已报道的断裂韧性值名义上最高达到30MPa·$m^{1/2}$，尽管其绝对值强烈地依赖于所用的测试方法。

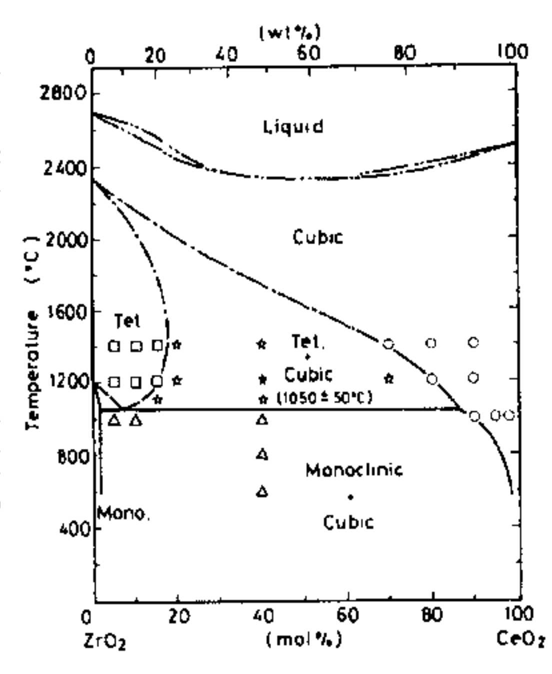


图2-43 Tani等人完成的ZrO_2-CeO_2相图(1983)

2.5.4 有关氧化锆陶瓷的性能和应用

2.5.4.1 Mg-PSZ

·p.111·

商业PSZ陶瓷典型的力学和热力学性能示于表2-23。可是，为了使表中所列的数据对使用起指导作用，对这些数据都进行谨慎的处理，因为所得到的某一特性数据与实验方法有关，特别是K_{IC}值。而且这些常用数据会受到显微结构变化（如稳定剂含量、晶粒尺寸等）和外界条件变化如气氛、温度的影响。图2-44表明MgO含量对Mg-PSZ的抗弯强度和断裂韧性的影响，图2-45是温度对商业Mg-PSZ的抗弯强度和断裂韧性的影响(Dwovak等，1984)。

表2-23 商业部分稳定氧化锆(PSZ)所报道的物理性能

	Mg-PSZ	Ca-PSZ	Y-PSZ	Ca/Mg-PSZ
稳定剂(wt%)	2.5—3.5	3—4.5	5—12.5	3
硬度(GPa)	14.4[a]	17.1[b]	13.6[c]	15
室温断裂韧性K_{IC}(MPa·$m^{1/2}$)	7—15	6—9	6	4.6
杨氏模量(GPa)	200[a]	200—217	210—238	—
室温弯曲强度(MPa) RT	430—720	400—690	650—1400	350
1000℃热膨胀系数($\times10^{-6}$/K)	9.2[a]	9.2[b]	10.2[c]	—
室温热传导率[W/(m·K)]	1—2	1—2	1—2	1—2

a 2.8%MgO；b 4%CaO；c 5%Y_2O_3。

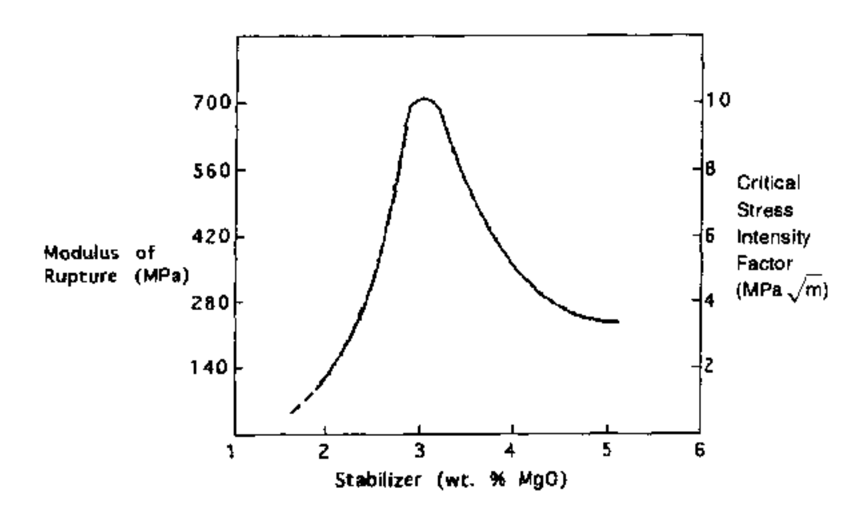


图 2-44 不同 Mg-PSZ 陶瓷在室温下的弯曲强度和断裂韧性(引自 Dworak 等,1977)

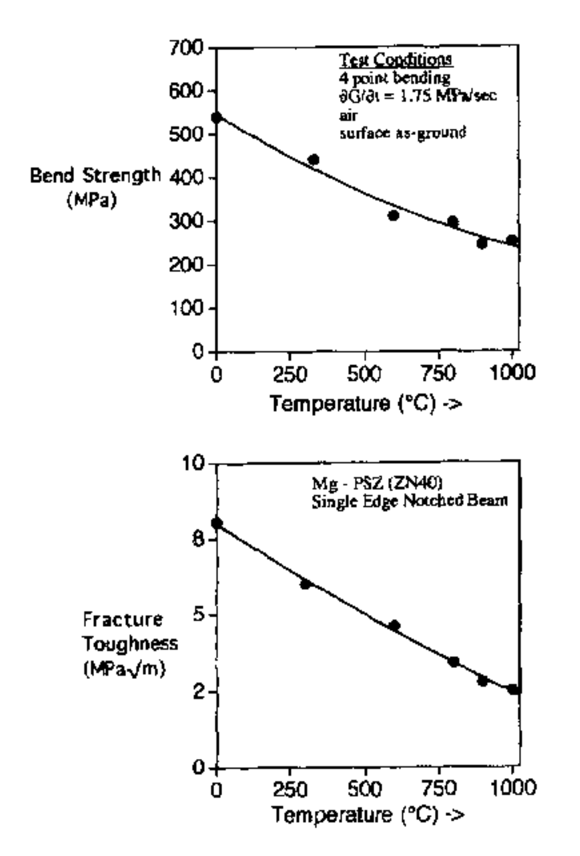


图 2-45 一种商业 Mg-PSZ 的弯曲强度和断裂韧性 K_{IC} 与温度的关系(引自 Dworak 等,1984)

2.5.4.2 Y-TZP

一些商业 TZP 陶瓷典型的力学和热学性能示于表 2-24。Y-TZP 中恰当的氧化钇含

量对四方相的可相变能力起着重要的作用，因此对断裂韧性也起重要作用(图 2-46)。断裂韧性还受晶粒尺寸的强烈影响(图 2-47)。

· p. 112 ·

表 2-24 四方氧化锆多晶体 TZP 典型的物理性能

	Y-TZP	Ce-TZP
稳定剂(mol%)	2-3	12—15
硬度(GPa)	10—12	7—10
室温断裂韧性 K_{IC}(MPa · $m^{1/2}$)	6—15	6—30
杨氏模量(GPa)	140—200	140—200
弯曲强度(MPa)	800—1300	500—800
热膨胀系数($\times 10^{-6}$/K) 20—1000℃	9.6—10.4	—
室温热传导率[W/(m · K)]	2—3.3	—

充分利用 TZP 陶瓷的主要障碍是如果该材料在 150—250℃的温度范围内保持若干小时至若干天，它会发生由四方相到单斜相的自发相变，导致材料的强度严重退化。在最严重的情况下，整块材料会发生瓦解。在温度低于 200℃时，由于水蒸气的存在，会使表面退化的程度大大增加；当水蒸气的压力增加时会加速退化(Sato 等，1985；Sato and Shimada，1985)。在 200℃条件下最终所产生单斜相的量是恒定的，这就表明，水蒸气主要影响了发生退化的速率而不影响最终的平衡状态。

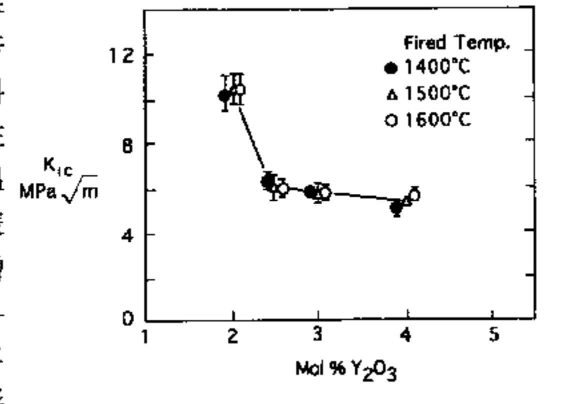


图 2-46 Y-TZP 陶瓷的断裂韧性(K_{IC})与 Y_2O_3 含量和烧结温度的关系(引自 Tsukuma 等，1984)

· p. 113 ·

Matsumoto(1985)已证实，如果强度已退化的样品在 1000℃、保温 24 小时进行退火，强度完全可能恢复，但这没有给工程师带来多少安慰。另一个对策是将氧化铈和氧化铝加到 TZP 中(Sato 等人，1986；Nettleship 和 Stevens，1987)或者是将晶粒尺寸减小到能产生微裂纹的晶粒尺寸以下。CeO_2的加入降低了强度退化的程度，当加 10%CeO_2到 3Y 和 4Y 中，加 15%CeO_2到 2Y 中没有观察到出现单斜相(Sato and Shimada，1985；Sato 等，1986)。可是，加入超过 6%—8%CeO_2所获得的材料，其力学性能是折衷的(Sato et al.，1984)。将氧化铝加入 TZP，由于增加了基体的约束而降低了可相变能力，能够减少但没有消除退化现象(Sato and Shimada，

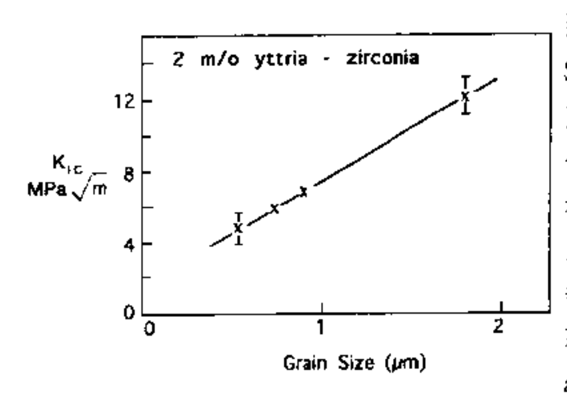


图 2-47 2mol%Y_2O_3 的 Y-TZP 的晶粒尺寸与断裂韧性(K_{IC})的关系(引自 Swain，1986)

1986;Tsukama 和 Shimada,1985)。

氧化锆的韧性在所有陶瓷中是最高的,其韧性与强度、硬度和耐化学腐蚀综合起来,应使它们能应用于苛刻负荷条件下的严酷环境。已开发了 Mg-PSZ 耐磨损的应用,如用作拉丝模、轴承、密封件和替代骨头的装置(大多数为髋关节)。氧化锆的低热导用于汽车发动机是有利的,如用作活塞顶、缸盖底板和汽缸内衬,由此减少了燃烧室的热损失和提高了火焰温度,从而提高了发动机的效率。利用氧化锆的耐磨损性能可将其应用于发动机,包括气门机构中的凸轮、凸轮随动件、挺柱和排气门。氧化锆的热膨胀系数能与铸铁的热膨胀系数很好地匹配,因此这两种材料可以连接(用钛基粘结剂的活性基片工艺),以获得不太昂贵的汽车部件。

用浇注或等静压成型的 PSZ 耐火坩埚,用于真空感应熔化或在空气气氛中熔化高温金属,如钴合金或贵金属铂、钯、铑。氧化锆与其它耐火材料相比,其相对较高的价格使其只能应用于有特殊性能要求的场合。PSZ 对酸碱熔渣和钢水是相当稳定的。这种两性物质的特性与它优异的耐腐蚀和抗热震性综合起来,使它能用于钢水连铸设备中被浸没的进入中间包的定径流钢口。在高氧钢或钙-轴承钢和要求减少腐蚀/浸蚀的情况下,PSZ 用于氧化铝-石墨滑板的镶嵌件和循环浇口阀。氧化锆在切削方面的一些应用是用于难加工的材料,如玻璃纤维、磁带、塑料膜和诸如香烟过滤嘴之类的纸制品(Stevens,1986)。

2.5.4.3 ZTA 复合材料

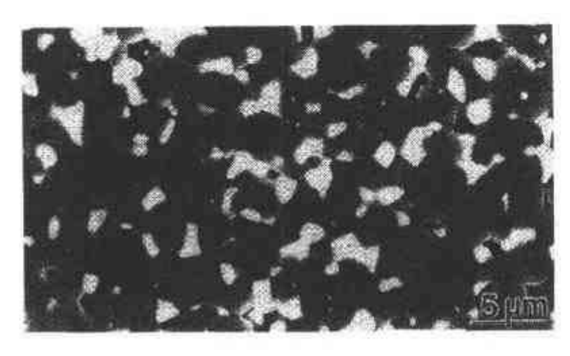


图 2-48 含 18Vol%氧化锆的 ZTA 的背散射电子 SEM 像,亮区为氧化锆

氧化锆加到一系列其它氧化物基体中,如莫来石、尖晶石、堇青石、锆英石和氧化镁,可改善这些氧化物的韧性。与 PSZ 系统同时研制的第一个系统是氧化锆增韧氧化铝(ZTA)(Claussen,1976)。这种材料证实,在烧结产品中所含的未经稳定的氧化锆,如果其颗粒足够小的话,能以 t-ZrO_2的形式保留下来。在这一系统中增韧机理主要是相变增韧和微裂纹增韧,尽管弥散强化也起作用。加入小于 20Vol%没有稳定的氧化锆颗粒是有代表性的,尽管以后的研究试图用 Y_2O_3、CeO_2或 TiO_2部分稳定的氧化锆来增加氧化锆含量(Lange,1982)。含约 15Vol%氧化锆(未经稳定的)ZTA 陶瓷,其强度为 1200MPa、韧性为 16MPa·$m^{1/2}$,而对于典型的致密氧化铝陶瓷则分别为 600MPa 和 4MPa·$m^{1/2}$。从背散射的 SEM 图可以清楚看出由两相组成的显微结构,亮区为氧化锆(图 2-48)。

·p. 114·

ZTA 首先用作工业砂轮的增韧磨料,发现其研磨效率与常规材料相比大为改善。其它的应用为金属切削刀具和发动机部件。

2.6 结 语

工业上重要的单一氧化物,其晶体结构、矿物资源和粉末合成、制备方法和显微结构-性能的关系有许多共同特点。可是,MgO,Al_2O_3和 ZrO_2的最终用途是大不相同的。MgO

很少作为多晶陶瓷使用，这是由于它的热膨胀系数高和在室温下与大气中的水、二氧化碳起反应的缘故。然而它以粗晶粒形式和采取预先保护措施（如用有机树脂保护）能用作耐火材料（利用其高熔点的优势），而 Al_2O_3 不被这些问题所困扰，用最普通的液相烧结所获得的多晶陶瓷，其显微结构可以裁剪，从而使材料具有某一范围的性能。氧化铝是一种“实用陶瓷”（Workhorse Ceramic），它没有突出的单一性能，而具有很好的综合性能（力学、光学和电学性能）。在含有氧化锆的情况下，需在化学和显微结构方面严加控制，使之发挥相变的作用，获得具有优异强度和韧性的陶瓷。氧化锆的合适用途正在超出以前所想到的陶瓷应用领域，将其用作发动机部件是引人注目的。而且，极好的电性能使它能在各种传感器上获得一系列应用。

虽然这些陶瓷和硅酸盐的性能有相当大的差别，本章的意图之一是阐明隐含在显微结构-工艺-性能关系之后的基本原理，无论对于陶瓷餐具、耐火砖或陶瓷髋关节来讲，都是相同的。氧化物陶瓷是人类最初使用的材料之一，同时在本章中讨论了它们的一些最近发展的结果。很清楚，在将来人们会继续去发现它们的新用途。

2.7 参考文献

Adams, W. T. (1989), *Am. Ceram. Soc. Bull. 68*, 1024–1027.

Baik, S., Moon, J. H. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 819–822.

Barth, T. F. W. (1969), *Feldspars*. New York: Wiley, pp. 165–171.

Belyaev, L. M. (1980), in: *Ruby and Sapphire*. New Delhi: Amerind, pp. vi–xiv.

Bennison, S. J., Harmer, M. P. (1990a), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 7: *Sintering of Advanced Ceramics*, pp. 13–49.

Bennison, S. J., Harmer, M. P. (1990b), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 833–837.

Blackburn, S., Kerridge, C. R., Senhenn, P. G. (1988), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 24: *Science and Technology of Zirconia III*. Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 193–199.

Brant, P. O. R. C., Button, T. W., Rand, B. (1989), *Br. Ceram. Proc. 42*, 179–192.

Brindley, G. W., Nakahira, M. (1957), *J. Am. Ceram. Soc. 40*, 346–350.

Brindley, G. W., Nakahira, M. (1959), *J Am. Ceram. Soc. 42*, 311–314; 314–318; 319–324.

Brinker, C. J., Scherer, G. W. (1990), *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. New York: Academic Press.

Brown, A. J., White, J. (1986), *Met. Mater.*, 632–639.

Brown, I. W. M., MacKenzie, K. J. D., Bowden, M. E., Meinhold, R. H. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68*, 298–301.

Brownell, W. E. (1976), *Structural Clay Products*. Vienna: Springer.

Chen, A. Y., Cawley, J. D. (1992), *J. Am. Ceram. Soc. 75*, 575–579.

Chesters, J. H. (1973), *Refractories: Production and Properties*. London: The Iron and Steel Institute.

Chou, C. C., Senna, M. (1987), *Am. Ceram. Soc. Bull. 66*, 1129–1133.

Claussen, N. (1976), *J. Am. Ceram. Soc. 59*, 49.

Claussen, N. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 12: *Science and Technology of Zirconia II*. Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 325–351.

Clough, D. J. (1985), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 6*, 1244–1260.

Coble, R. L. (1961), *J. Appl. Phys. 32*, 793–799.

Cooke, T. F. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 2959–2978.

Cooper, C. F (1980), *Refractories, J. 6*, 11–21.

Cooper, C. F. (1987), *Interceram 36*, 79–84.

Cooper, C. F., Alexander, I. A., Hampson, C. J. (1985), *Br. Ceram. Trans. J. 84*, 57–62.

Crawford, J. H. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 10: *Structure and Properties of MgO and Al_2O_3 Ceramics*. Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 791–798.

De Guire, M. R., Brown, S. D. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, 270–273.

Dinsdale, A. (1986), *Pottery Science: Materials Process and Products*. New York: Wiley.

Drennan, J., Hannink, R. H. J. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 541–546.

Duwez, P., Odell, F., Brown, F. H. (1952), *J. Am. Ceram. Soc. 35*, 107.

Dworak, U., Olapinski, H., Thamerus, G. (1977), *Sci. Cer. 9*, 543–550.

Dworak, U., Olapinski, H., Fingerle, D., Krohn, U. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 12: *Science and Technology of Zirconia II*. Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 480–487.

Evans, A. G. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 12: *Science and Technology of Zirconia II*. Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 193–212.

Evans, P. A., Stevens, R., Binner, J. G. P. (1984), *Br. Ceram Trans. J. 83*, 39–43.

Faber, K. T., Evans, A. G. (1983), *Acta Metall. 31 (4)*, 565–576.

Farnworth, F., Jones, S. L., McAlpine, I. (1980), in: *Specialty Inorganic Chemicals*: Thompson, R. (Ed.). London: Society of Chemistry, pp. 248–284.

Gardner, T. J., Messing, G. L. (1984), *Bull. Am. Ceram. Soc. 63*, 1498–1504.

Garnar, T. E. (1983), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 4*, 170–185.

Garvie, R. C. (1970), in: *High Temperature Oxides*, Part II: Alper, A. M. (Ed.). New York: Academic Press, pp. 117–166.

Garvie, R., Nicholson, P. (1972), *J. Am. Ceram. Soc. 55*, 303–305.

Garvie, R. C., Hannink, R. H., Pascoe, R. T. (1975), *Nature 258*, 703.

Gourdin, W. H., Kingery, W. D. (1979), *J. Mater. Sci. 14*, 2053–2073.

Grain, C. F. (1967), *J. Am. Ceram. Soc. 50*, 288–290.

Green, D. J., Hannink, R. H. J., Swain, M. V. (1989), *Transformation Toughening of Ceramics*. New York: CRC Press.

Griffen, D. T. (1992), in: *Silicate Crystal Chemistry*. New York: Oxford University Press, Chaps. 1 and 2.

Grim, R. E. (1962), *Applied Clay Mineralogy*. New York: McGraw-Hill.

Grimshaw, R. W. (1971), *The Physics and Chemistry of Clays*. Fairfax, V: TechBooks.

Haggerty, J. S., Menashi, W. P., Wenckus, J. F. (1976), U.S. Patent (No. 3944640), March 16th, 1976.

Hancock, J. D. (1988), *Practical Refractories*. Huddersfield, U.K.: Cartworth Industries.

Handwerker, C. A., Morris, P. A., Coble, R. L. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 130–136.

Hansen, S. C., Phillips, D. S. (1983), *Phil. Mag. A47*, 209–234.

Harris, D. H., Lall, P. (1991), in: *Handbook of Electronic Package Design*: Pecht, M. (Ed.). New York: Marcel-Dekker, pp. 101–152.

Heathcote, R. (1991), *Br. Ceram. Proc. 47*, 37–44.

Hellman, J. R., Stubican, V. S. (1983a): *J. Am. Ceram. Soc. 66*, 260–264.

Hellman, J. R., Stubican, V. S. (1983b), *J. Am. Ceram.*

Soc. 66, 265–267.
Hishinuma, K., Kumaki, T., Nakai, Z., Yoshimura, M., Somiya, S. (1988), *Advances in Ceramics*, Vol. 24: *Science and Technology of Zirconia III*. Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 201–209.
Hori, S., Yoshimura, M., Somiya, S. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 12: *Science and Technology of Zirconia II*. Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 794–805.
Howard, C. J., Hill, R. J. (1991), *J. Mater. Sci. 26*, 127–134.
Johnson, R. L. (1992), *Bull. Am. Ceram. Soc. 71*, 818–819.
Kaysser, W. A., Sprissler, M., Handwerker, C. A., Blendell, J. E. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 339–343.
Keller, W. D. (1982), *Geol. Soc. Am. Bull. 93*, 27–36.
Kendall, K. (1978), *Proc. Roy. Soc. A361*, 245.
Kindl, B., Carlsson, D. J., Deslandes, Y., Hoddenbagh, J. M. A. (1991), *J. Can. Ceram. Soc. 60*, 53–58.
Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R. (1976), *Introduction to Ceramics*, 2nd ed. New York: Wiley.
Klein, L. C. (1987), *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*. Park Ridge, NJ: Noyes.
Klein, C., Hurlbut, C. S. (1985), *Manual of Mineralogy*, 12th ed. New York: Wiley.
Knapp, J. T., Cawley, J. D. (1991), *Metal-Ceramic Joining*: Kumar, P., Greenhut, V. A. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 181–204.
Kohl, W. H. (1967), *Handbook of Materials and Techniques for Vacuum Devices*. New York: Reinhold.
Kroger, F. A. (1974), in: *The Chemistry of Imperfect Crystals*, Vol. 2; 2nd ed. New York: North-Holland, p. 14.
LaBelle, H. E. (1980), *J. Cryst. Growth 50*, 8–17.
Lange, F. F. (1982), *J. Mater. Sci. 17*, 255.
Lanteri, V., Heuer, A. H., Mitchell, T. E. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 12: *Science and Technology of Zirconia II*. Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 118–130.
Le Chatelier, H. L. (1887), *Bull. Soc. Fr. Mineral. 10*, 204–211.
Leach, C. A. (1987), *Mater. Sci. Technol. 3*, 321–324.
Lee, W. E., Heuer, A. H. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 349–360.
Lehman, R. L., Weinstein, J. G., Phelps, G. W., Adams, K. M. (1984), *Bull. Am. Ceram. Soc. 63*, 1039–1050.
Lin, Y-J., Angelini, P., Mecartney, M. L. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 2728–2735.
MacKenzie, K. J. D., Brown, F. W. M., Meinhold, R. H., Bowden, M. E. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68*, 293–297.
MacKenzie, K. J. D., Brown, I. W. M., Meinhold, R. H., Bowden, M. E. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 68*, 266–272.
Mackrodt, W. C. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 10: *Structure and Properties of MgO and Al_2O_3 Ceramics*. Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 62–78.
MacZura, G., Moody, K. J., Anderson, E. M. (1992), *Bull. Am. Ceram. Soc. 71*, 780–782.
Marder, J. M., Mitchell, T. E., Heuer, A. H. (1983), *Acta Metall. 31*, 387.
Matsumoto, R. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68*, C213.
McColm, I. J. (1983), *Ceramic Science*. Glasgow: Blackie and Sons.
Mikami, H. M. (1983), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 4*, 97–118.
Millot, G. (1978), *Sci. Am. 240 (4)*, 109–118.
Morrell, R. (1985), *Handbook of Properties of Technical and Engineering Ceramics*, Part 1: *An Introduction for the Engineer and Designer*. London: HMSO.
Morrell, R. (1987), *Handbook of Properties of Technical and Engineering-Ceramics*, Part 2: *Data Reviews*. London: HMSO, Sec. 1.
Moulson, A. J., Herbert, J. M. (1991), *Electroceramics: Materials, Properties and Applications*. London: Chapman and Hall, pp. 206–221.
Nettleship, I., Stevens, R. (1987), *Int. J. High Tech. Ceram. 3*, 1–32.
Niesz, D. E., Bennett, R. B. (1978), in: *Ceramic Processing Before Firing*: Onada, G. Y., Hench, L. L. (Eds.). New York: Wiley.
Norton, F. H. (1976), *Fine Ceramics: Technology and Applications*. New York: McGraw Hill.
O'Bannon, L. S. (1984), *Dictionary of Ceramic Science and Engineering*. New York: Plenum Press.
Phelps, G. W. (1976), *Bull. Am. Ceram. Soc. 55*, 528–532.
Pierre, A. C., Uhlmann, D. R. (1986), in: *Materials Research Society Proceedings*, Vol. 73: *Better Ceramics through Chemistry*. New York: Elsevier, pp. 481–487.
Powell-Dogan, C. A., Heuer, A. H. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 3670–3676; 3677–3683; 3684–3691.
Powell-Dogan, C. A., Heuer, A. H., Readey, M. J., Merriam, K. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 648–649.
Reed, J. S. (1988), *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*. New York: John Wiley.
Reiger, K. C. (1992), *Bull. Am. Ceram. Soc. 71*, 821
Rieth, P. H., Reed, J. S., Naumann, A. W. (1976), *Bull. Am. Ceram. Soc. 55*, 717.
Robertson, I. D. M., Eggleton, R. A. (1991), *Clays Clay Miner. 39*, 113–126.
Rodel, J., Glaeser, A. M. (1990a), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 3292–3301.
Rodel, J., Glaeser, A. M. (1990b), *J. Am. Ceram. Soc 73*, 3302–3312.
Rühle, M., Claussen, N., Heuer, A. H. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 12: *Science and Technology of Zirconia II*. Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 352–370.
Ryshkewitch, E. (1960), *Oxide Ceramics*. New York: Academic Press.
Sainamthip, P., Reed, J. S. (1987), *Bull. Am. Ceram. Soc. 66*, 1726–1730.
Sato, T., Shimada, M. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68*,

356.
Sato, T., Shimada, M. (1986), in: *Ceramics for Engines, Proc. 2nd Int. Conf. Mat. Engines, Lübeck-Travemünde*. pp. 291–298.
Sato, T., Ohtaki, S., Endo, T., Shimada, M. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 12: *Science and Technology of Zirconia II*. Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 29–37.
Sato, T., Ohtaki, S., Shimada, M. (1985), *J. Mater. Sci. 20*, 1466–1470.
Schmid, H. K. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70 (5)*, 367–376.
Scott, H. G. (1975), *J. Mater. Sci. 10*, 1527–1537.
Segal, D. (1989), *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*. London: Cambridge University Press.
Seron, A., Beguin, F., Bergaya, F. (1992), *Mater. Sci. Forum*, 91–93.
Shaw, T. M., Duncombe, P. R. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 2495–2505.
Shinohara, K. (1991), in: *Powder Technology Handbook*, Iinoya, K., Gotoh, K., Higashitani, K. (Eds.). New York: Marcel-Dekker, pp. 481–501.
Singer, F., Singer, S. S. (1963), *Industrial Ceramics*. London: Chapman and Hall.
Song, H., Coble, R. L. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 2077–2085.
Southern, J. C. (1991), *Brit. Ceram. Proc. 47*, 1–12.
Sowman, H. G. (1988), *Am. Ceram. Soc. Bull. 67 (12)*, 1911–1916.
Srikrishna, K., Thomas, G., Martinez, R., Corrall, M. P., De Aza, S., Moya, J. S. (1990), *J. Mater. Sci. 25*, 607–612.
Stacey, M. H. (1988), *Br. Ceram. Trans. J. 87*, 168–172.
Stevens, R. (1986), *An Introduction to Zirconia*. Twickenham, UK: Magnesium Elektron.
Stubican, V. S., Ray, S. P. (1977), *J. Am. Ceram. Soc. 60*, 534–537.
Stubican, V. S., Corman, G. S., Hellman, J. R., Senft, G. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 12: *Science and Technology of Zirconia II*. Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 96–106.
Sugahara, Y., Kuroda, K., Kato, C. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, C-247–C-248.
Sugahara, Y., Sugimoto, K., Kuroda, K., Kato, C. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, C-325–C-327.
Swain, M. V. (1986), *J. Mater. Sci. Lett. 5*, 1159–1162.
Tani, E., Yoshimura, M., Somiya, S. (1983), *J. Am. Ceram. Soc. 66*, 506–510.
Taylor, J. R., Bull, A. C. (1986), *Ceramics Glaze Technology*. Oxford: Pergamon Press, 21–22; 132–134.
Tokudome, K., Yamaguchi, T. (1988), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 24: *Science and Technology of Zirconia III*. Columbus, OH: American Ceramic Society.
Tsukuma, K., Shimada, M. (1985), *J. Mater. Sci. 20*, 1178–1184.
Tsukuma, K., Kubota, Y., Tsukidate, T. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 12: *Science and Technology of Zirconia*. Columbus, OH: American Ceramic Society.
Van Olphen, H. (1977), *Colloidal Chemistry of Clays*. New York: Wiley.
Velde, B. (1985), *Developments in Sedimentology*, Vol. 40: *Clay Minerals: A Physico-Chemical Explanation of Their Occurrence*. Amsterdam: Elsevier.
Viera, J. M., Brook, R. J. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 10: *Structure and Properties of MgO and Al_2O_3 Ceramics*. Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 438–463.
Warshaw, S. I., Seider, R. (1967), *J. Am. Ceram. Soc. 50*, 337–343.
White, J. (1970), in: *High-Temperature Oxides*, Part 1: *Magnesia, Lime and Chrome Refractories*, Alper, A. M. (Ed.). New York: Academic Press, pp. 77–141.
Williams, P., Taylor, D., Soady, J. S. (1990), in: *Proc. Conf. Refractories for the Steel Industry Commission of European Community*. Amsterdam: Elsevier.
Wilson, S. J. (1979), *Br. Ceram. Soc. Proc. 28*, 281–294.
Worrall, W. E. (1986), *Clays and Ceramic Raw Materials*. London: Elsevier.
Yager, T. A., Kingery, W. D. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 10: *Structure and Properties of MgO and Al_2O_3 Ceramics*. Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 139–151.
Yamaguchi, A. (1984), *Taikabutsu Overseas 4*, 14–18.

3 氮化物陶瓷

Stuart Hampshire
Materials Research Centre, University of Limerick, Limerick, Ireland
(孙维莹译　郭景坤校)

目录

符号与缩语表

E	杨氏模量
ΔG°	吉布斯自由能的变化
ΔH	活化焓
$\Delta H^{\ominus}$	反应时焓的变化
k	玻尔兹曼常量

M	Ca,Li 或 Y 离子
P	氧分压
T	绝对温度
T_g	玻璃转变温度
ρ	密度
AlON	氧氮化铝陶瓷
AN	氮化铝
CVD	化学气相沉积
FTIS	傅里叶变换红外光谱
HIP	热等静压
HIPSN	热等静压氮化硅
HPSN	热压氮化硅
RBSN	反应烧结氮化硅
Sialon	Si-Al-O-N 或其有关系统的陶瓷
SN	氮化硅
SRBSN	反应烧结重烧结氮化硅
SSN	烧结氮化硅
XPS	X 光电子谱
YAG	钇铝石榴石
YAM	单斜铝酸钇
YN	氮化钇

· p. 122 ·

3.1 引 言

陶瓷与金属相比的主要优势之一是陶瓷的高温性能，这反映在1000℃以上陶瓷仍具有较高的强度、较好的抗氧化性和抗腐蚀性。除了这些优点之外，陶瓷材料中的氮化物还兼有高硬度和高的热、机械稳定性，这些特性使它们能适宜用作切削刀具、耐磨部件以及在高温下使用的结构部件。

过渡金属氮化物，由于具有极高的硬度和刚度，在耐磨领域已经得到发展。但是，人们对这种材料的兴趣远不止如此，因为它们还具有高的热导和电导率。可是，人们对研究和开发氮化物陶瓷的最大动力是制造陶瓷燃气轮机，在这一方面氮化硅一直是一种主要的竞争材料。

氮化硅是用作工程材料的氮化物或称“氮”陶瓷家族中的基本成员；不管用什么方法制成，或具有什么组分，都通称为氮化硅。要实现这些材料所具有的固有性能，必须对制备工艺和显微结构加以控制。Sialon(Si-Al-O-N)陶瓷是指在氮化硅中固溶进铝和氧但仍保持氮化硅结构的固溶体。这种陶瓷作为切削刀具已进入产业化。在Si-Al-O-N系统中还存有其它的材料，如氧氮化硅和氮化铝。氮化铝的固有性能是具有高热导性，但要获得这一性能必须对工艺条件和显微结构进行仔细的优化。

本章对氮化物陶瓷作了综述，且对氮化硅和氮化铝从晶体结构、显微结构、性能和制备工艺都作了较为深入的探讨。

3.2 过渡金属氮化物

过渡金属氮化物，这包括钛、钒、锆、铌、钼、铪和钽的氮化物，是极硬的耐高温材料且具有热-机械稳定性，因此可用作切削刀具、耐磨部件(Sproul 和 Rothstein，1985)和高温结构部件。Toth(1971)描述了以前制备过渡金属氮化物的方法，其中几种方法都是将金属氧化物与固态碳混合，在氮气下进行还原和氮化反应。后来Oyama等(1988)进行了改进，即以氧化物作先驱体，通入氮气，这样可形成具有高比表面的氮化物(NbN 为 $3.6m^2 \cdot g^{-1}$；Mo_2N 为 $22m^2 \cdot g^{-1}$)。但是，对这种粉料的烧结性从未有过报道。TiN和ZrN粉已产业化，但它们只用作其它陶瓷基体中的分散相，主要添加在氧化铝和氮化硅陶瓷中。在 Al_2O_3中加入TiN作分散相时，产物中将含有AlN和TiO_2。这种以TiN作为第二相的复相陶瓷，可以使用电火花加工，因为TiN的电导率接近金属。

· p. 123 ·

过渡金属氮化物在耐磨、轴承和切削领域中主要是作涂层材料。最常用的方法是化学气相沉积(CVD)(Stinton等，1988年)。这种方法是将气态的前驱体反应成氮化物沉积在基础体上，典型的基体为硬质金属如碳化钨。表3-1列出了在CVD过程中用来沉积过渡金属氮化物的混合气体和沉积温度。

氮化钛比其它氮化物更受青睐，在许多材料上的涂层已经商品化了，这包括在Co结合的WC上的涂层用作刀尖。涂层能增加硬度和耐磨性，而且还能阻止在切削过程中产

生的高温引起的钴结合剂与金属工作件之间的反应。但是，氮化钛在800℃以上易发生氧化。Lausier(1988)指出 TiN 涂层在 1050℃以下都具有很好的抗擦伤性，说明了这类涂层的粘结性十分良好。产生高的界面结合强度可归因于在高的操作温度下，Ti 和 N 向底层材料扩散所致。

表 3-1 CVD 制备的过渡金属氮化物(摘自 Stinton 等，1988)

涂层	混合气体	沉积温度(℃)
TiN	$TiCl_4$-N_2-H_2	900—1000
HfN	$HfCl_x$-N_2-H_2	900—1000
	HfI_4-NH_3-H_2	>800
ZrN	$ZrCl_4$-N_2-H_2	1100—1200
	$ZrBr_4$-NH_3-H_2	>800
TaN	$TaCl_5$-N_2-H_2	800—1500
VN	VCl_4-N_2-H_2	900—1200
NbN	$NbCl_5$-N_2-H_2	900—1300

比起人们对氮化硅和氮化铝基材料所作的大量研究，过渡金属氮化物用作块体材料所受到的重视程度要少得多。

3.3 氮化硅

3.3.1 历史发展

氮化硅最早于 1857 年由 Deville 和 Wohler 提出，后来 Weiss 和 Engelhardt 于 1910 年报道在金属硅在氮气中加热到 1320℃时其表面形成蓝白色的涂层。氮化硅的化学式被认为是 Si_3N_4，但有些学者尤其在德国对它的化学式持有怀疑直到 40 年以后。那时在耐火材料领域中，氮化硅已被用作碳化硅以及其它材料中的结合剂(Wroten，1954)。同时，由于氮化硅具有良好的热稳定性，这一特性也被开发制成热电偶保护管、熔炼金属的坩埚和火箭的喷嘴(Collins 和 Gerby，1955)。这类材料是通过硅粉坯体氮化面制得，后来这种方法称之为反应烧结氮化硅(RBSN)。

此后，尤其是在英国，人们对此类材料的兴趣日趋浓厚，指望能将它使用在燃气轮机上。为此，人们对氮化硅的物理、化学和晶体结构进行了研究，且明确提出氮化硅有两种晶型，即 α 和 β。在 1960 年，Parr、Martin 和 May 发表了一篇有关氮化硅(RBSN)的结构和性能的综合评论；概括了他们已经开发的制备氮化硅的技术，这些技术至少是在以后十年间被使用的制备氮化硅陶瓷的主要工艺。RBSN 在工程上应用的主要障碍是它的机械强度低，这是由于这种材料存在 20%—30%的微气孔率。

• p. 124 •

在 1961 年 Deeley 等将已合成的氮化硅粉中加入各种烧结助剂进行热压，从而成功地使氮化硅的密度大为提高。用氧化镁作添加剂，在 1850℃，23MPa 的压力下制得完全致密的材料，其强度大大高于 KBSN。最早商品化的热压氮化硅(HPSN)也是以氧化镁作烧结添加剂，但那时对氧化物在致密化过程中所起的作用并不清楚。尽管如此，已经观察到在热压过程中占主量的 α-氮化硅转变为 β-氮化硅，且认为由于这种相变才产生高强度

(Lumby 和 Coe,1970)。

在 1971 年,美国制定了一个制造陶瓷燃气轮机的详细计划。但是,在实施这个计划的初期就意识到难以实现这一目标,因为热压法受形状限制,难以压制形状复杂的部件。因此必须考虑无压烧结的可能性,无压烧结可用传统的方法成型。

在日本和英国(Oyama 和 Kamigaito,1971;Jack 和 Wilson,1972)发现的"Sialon"就成了解决上述问题的突破口。"Sialon"是氮化硅固溶体,即在β-氮化硅中一部分的氮被氧取代,而同时一部分的硅被铝取代以保持电价平衡。若加入烧结助剂,如 MgO 和 Y_2O_3,"Sialon"就有可能用无压烧结烧到理论密度。

自从 70 年代以来,为了改进材料的性能 ,人们对添加剂对致密化,显微结构以及性能的影响作了探索,且获得了较深刻的了解。粉末制备方法和成型工艺的改进,以及其他烧成工艺的开发产生了一系列的氮化硅陶瓷——RBSN、HPSN、烧结 Sialon、烧结氮化硅(SSN)、反应烧结重烧结氮化硅(SRBSN)和热等静压氮化硅(HIPSN)。

3.3.2 晶体结构

3.3.2.1 α-和β-氮化硅的结构

Vassiliou 和 Wilde(1957)首先获得证据确定氮化硅存在二种晶型。他们报道有一种为"六方"(Ⅱ型)氮化硅,它与 Leslie 等(1952)在硅钢中提炼出来的"正交"(Ⅰ型)氮化硅具有不同的 X 光衍射图谱。Turkdogan 等(1958)描述了硅粉氮化的时间和温度如何对 X 光衍射谱产生的影响,即在 1600℃以上延长氮化时间某些峰就完全消失。高温氮化以后留下的氮化硅被定义为β-相;在高温氮化后消失的,明显是低温稳定的定义为α-氮化硅。α和β两种物相有相同的化学组分(Si_3N_4)和相同的密度($3.19\pm0.01g\cdot cm^{-1}$)。Popper 和 Ruddlesden(1957)称以前观察到的两种氮化硅晶型属正交(Ⅰ型)和菱方(Ⅱ型)。

在这些早期对 X 光衍射谱的混乱解释之后,Hardie 和 Jack(1957)使用与 Turkdogan 等人相同的样品进行测量,结果表明:两种晶型都是六方体,其基本差别在于α型的 c 轴大约是β的 c 轴的两倍,见表 3-2。

表 3-2 α-和β-氮化硅的晶胞常数

氮化硅	晶胞容量	a(Å)	c(Å)	c/a	V(Å^3)	计算密度($g\cdot cm^{-3}$)
α	$Si_{12}N_{16}$	7.748	5.617	0.7250	292.0	3.184
β	Si_6N_8	7.608	2.9107	0.3826	145.9	3.187

• p. 125 •

经完整的结构测定表明β-氮化硅属 $P6_3/m$ 空间群。这种结构基于硅铍石,即 Be_2SiO_4,氮化硅可看成硅铍石中的氧原子被氮取代,而铍被硅取代。进一步的结构精化(Wild 等,1972a)所得结果与这早期的数据十分吻合;这两组原子位置的数据比较在表 3-3 中。Si—N 键形成了 SiN_4正四面体(略有扭曲)的框架;四面体顶角的每个氮原子为三个四面体所共有。β结构可看成是由 Si 和 N 交替连成的环经堆积而成,见图 3-1(Hampshire 等,1978)。由于环所处的高度分别为 $z=0.25$ 和 0.75,这些相连的环可看为层状结构,其堆积次序为 ABAB,并在 c 轴方向形成长的连续通道,见图 3-2(Redinston,1989)。

• p. 126 •

对 α-氮化硅的结构引起较多的争议。Hardie 和 Jack(1957)推断 α-氮化硅具有 $P31c$ 空间群。在 β 结构中原子层沿[001]方向以 ABAB 的次序堆积，而在 α 结构中堆积方式为 ABCDABCD。如图 3-3 所示。这 CD 层与 AB 层十分相似，只不过是围绕 c 轴转动 180°。经转动后，在 β 结构(ABAB)中的连续通道被封闭成两个大空洞，其位置分别在⅓，⅔，⅜和⅔，⅓，⅞(见图3-4)。Wid等(1972a)依据键长、键角、不规则的位置占领数、密度和氧含

表 3-3 后期报道的 β-Si_3N_4 的参数(空间群 $P6_3/m-C_{6h}^2$，No. 176)。

(a)摘自 Hardie 和 Jack(1957)的报道；(b) 摘自 Wild 等的报道(1972a)

(a)

	x	y	z
6 Si6 (h)	0.172	−0.231	0.250
6 N16 (h)	0.333	0.033	0.250
2 N22 (c)	0.333	0.667	0.250

(b)

	x	y	z
6 Si16 (h)	0.1773	−0.2306	0.2500
	±0.0003	0.0003	0.0000
6 Ni16 (h)	0.3323	0.0314	0.2500
	±0.0008	0.0007	0.0000
2 N212 (c)	0.3333	0.6667	0.2500
	±0.0000	0.0000	0.0000

可靠性因子 $R=0.021$；用作精化的晶面数为 61 个；总晶面数差 68。

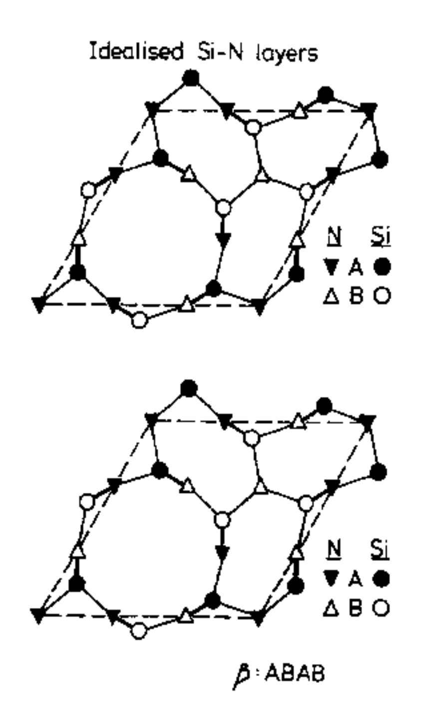


图 3-1 β-氮化硅晶体结构中的 AB 层(摘自 Hampshire 等，1978)

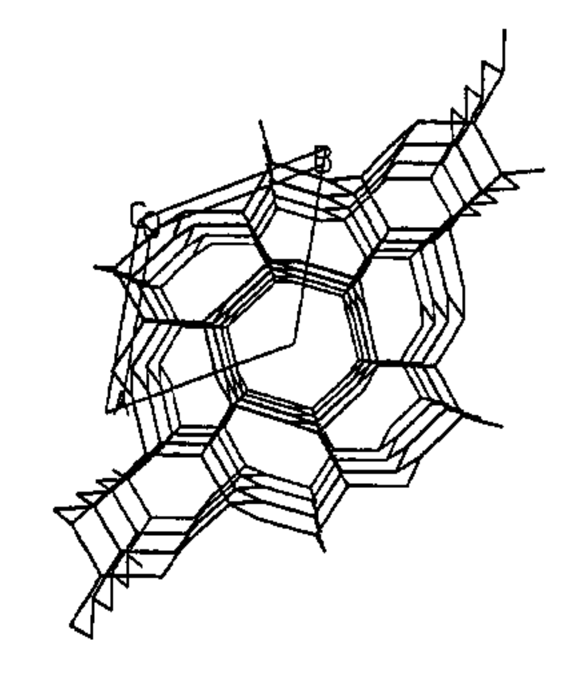


图 3-2 β-氮化硅结构的 ABAB 堆积在 c 轴方向形成连续通道(摘自 Redington，1989)

量等数据，断定α-氮化硅是一个有缺陷的结构，即在结构中有高达每30个氮原子中的一

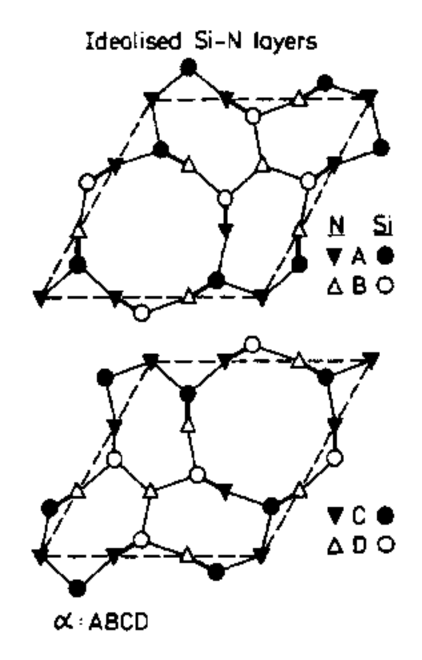


图 3-3 α一氮化硅晶体结构中的CD层(摘自 Hampshire 等,1978)

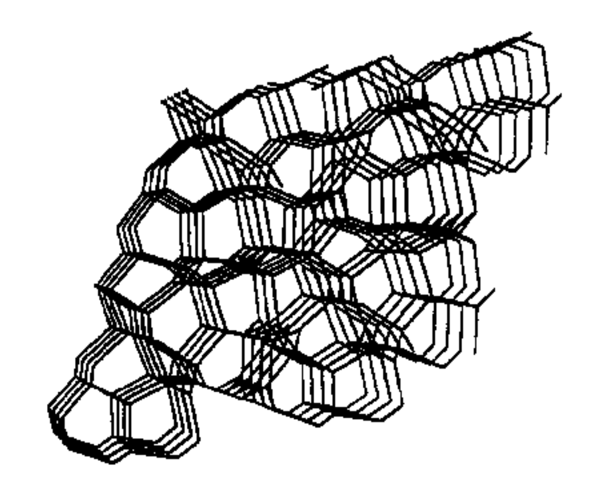


图 3-4 α-氮化硅结构的ABCD堆积在每个晶胞中形成两个封闭孔洞(摘自 Redinston,1989)

个被氧所取代，且形成相应的Si缺位，如下式所示：

$$Si^{4+}_{11.5}N^{3-}_{15}O^{2-}_{0.5}$$

因此，他们提出α和β是高氧位和低氧位的差别。Roberts等(1972)在低温(500-720℃)氮化Fe-Si合金时发现纯β相只在低氧分压时产生，而α相是在高氧分压时形成，故再一次提出α和β相不仅是同一化合物的低温型和高温型的差别。Wild等(1972b)对Si-O-N系统作了深入的热力学研究，且肯定了以上的结论。
• p. 127 •

Marchand等(1969)很早就发现在α-氮化硅中键长没有变化，即不存在氧占领氮位子的依据。Kohatsu和McCauley(1974)以及Kato等(1975)断定没有少量的氧作稳定剂α相也能存在。Priest等(1973)和Edwards等(1974)也指出α相在氧含量比Wild等(1972a)所提出的要低得多的情况下也能形成。后来，Jack(1983)从由不同方法制得的26种α-氮化硅试样中观察到它们的晶胞常数有一个相当宽的变化范围(a=7.7491－7.7572Å；c=5.6164－5.62213Å)，但是c/a比十分接近，这说明α-氮化硅的组分有变化，尤其是氧含量。十分清楚，氧的确能稳定α结构，但不是一个必要的条件。在硅粉氮化过程中氮气氛中存有氧将有利于α-氮化硅的形成，这将在3.3.3节中讨论。

3.3.2.2 α→β氮化硅的相变

氮化硅中α→β的相变属结构重建型，因此这类相变通常是在与溶剂接触时方发生。溶剂使不稳定的、具有较大溶解度的物相溶解，然后析出溶解度低、较稳定的相。α→β相变也可以发生在气相状态。在氮化硅液相烧结(见3.3.6节)时温度超过1400℃就能观察到α→β相变，因为这时α-氮化硅与M-Si-O-N液相接触。这个问题的进一步讨论见3.3.6.2节。Wild等(1972b)对热力学的研究表明：在约1400℃时氧分压P_{O_2}为10^{-20}atm时，α-Si_3N_4与β-Si_3N_4+Si_2N_2O相比已成为不稳定态。

如果β和α-氮化硅真正仅是高温型和低温型的差别，则β也应有可能转变为α相。但

是，在实验上从未有人实现过，这进一步表明 α 是一个有缺陷的结构。

3.3.3 反应烧结氮化硅(RBSN)

3.3.3.1 反应烧结综述

反应烧结氮化硅是最早产业化的氮化硅陶瓷。它的制备是通过一个简单的无机化学反应，即将硅粉氮化

$$3\ Si + 2\ N_2 \rightarrow Si_3N_4 \tag{3-1}$$

· p. 128 ·

硅粉在氮化前可通过等静压或注塑成型制成具有一定形状的坯体。由于氮化反应的速度逐渐变慢，故需使用高比表面的硅粉(平均颗粒尺寸小于 10μm)才能提高速度。硅粉坯体在氮气中的氮化反应起始于 1100℃，然后逐渐升温直到 1420℃(硅的熔点)，整个过程需几天时间。氮化反应(3-1)是强烈的放热反应，其 ΔH° 为 -733kJ · mol^{-1}。因此，升温速度需小心控制。为达到有适当的反应速度，在低于硅的熔点或在有杂质的情况下必须低于其

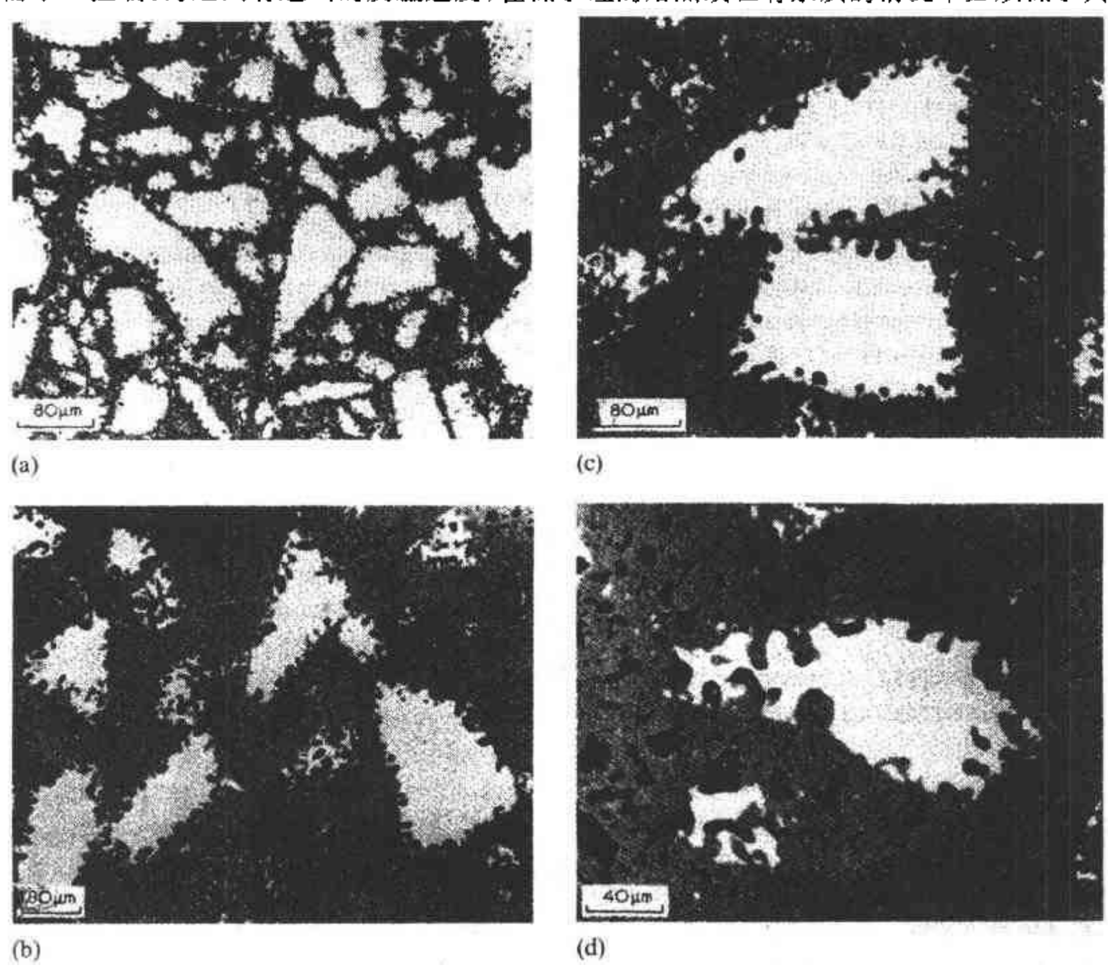


图 3.5 不同氮化阶段 RBSN 的显微结构：(a) 前期阶段；(b) 大颗粒尚未反应；(c)从两个大颗粒中可看出在氮化硅-硅的界面上不发生反应；(d) 气孔向硅颗粒方向移动(白色：硅；灰色：氮化硅；黑色：气孔)(摘自 Atkinson 等，1974)

与硅的低共熔点下保温。这样所得的氮化产物是α-和β-氮化硅的混合物，具有15--30%的气孔率。图3-5显示了在不同氮化阶段的RBSN的显微结构。

硅的密度为2.33g·cm^{-3}，氮化硅的密度为3.187g·cm^{-3}，因此当形成氮化硅时有21.7%体膨胀。在氮化过程中并不发生经典的烧结过程，因此没有收缩这种的特征。但是，在硅粉坯体内的气孔中发生显著的氮化产物的物质重排，因此在氮化过程中硅粉坯体的原有尺寸基本上保持不变(线收缩小于0.1%)。这一特点使具有复杂形状的制品在氮化之前或在部分氮化后就能大致加工完毕。通常这种氮化过程还包含一个在1100℃氩气氛中的预反应阶段，其目的是通过表面扩散使硅粉颗粒之间形成颈部，使硅粉坯体的强度增加以便机械加工。在氮化过程结束后，产品尺寸变化甚小，可以不再加工或仅作细小的机械加工。为此，反应烧结过程十分适宜经济型的大规模生产。

· p. 129 ·

3.3.3.2 *反应机理和显微结构变化*

热力学计算(Ziegler等，1987)表明硅在所有物理状态都能与氮气反应，反应式如下：

$$3Si(s) + 2N_2(g) \rightarrow Si_3N_4(s) \tag{3-2}$$

$$\Delta G^\circ = -723 + 0.315T(kJ \cdot mol^{-1})$$

$$3Si(l) + 2N_2(g) \rightarrow Si_3N_4(s) \tag{3-3}$$

$$\Delta G^\circ = -874 + 0.405T(kJ \cdot mol^{-1})$$

$$Si(g) + 2N_2(g) \rightarrow Si_3N_4(s) \tag{3-4}$$

$$\Delta G^\circ = -2080 + 0.757T(kJ \cdot mol^{-1})$$

反应式(3-2)和(3-3)通常产生β相，硅粉中的杂质如铁对这些反应具有催化作用；α-氮化硅主要通过气相反应(3-4)生成(Jennings和Richman，1976；Moulson，1979)。由于在氮气中存有微量的氧和水蒸气，这可能引起一氧化硅的生成，其反应如下：

$$Si(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow SiO(g) \tag{3-5}$$

$$Si(s) + H_2O(g) \rightarrow SiO + H_2 \tag{3-6}$$

硅粉坯体中可能产生的一氧化硅的最高分压受下式分解反应所控制：

$$2SiO(g) \rightarrow Si(s) + SiO_2(s) \tag{3-7}$$

在1370℃时P_{SiO}约为0.5kPa，此值比P_{Si}高得多，因此另一种制备α-氮化硅的方法可通过一氧化硅和氮气的反应，如下所示：

$$3SiO(g) + 2N_2(g) \rightarrow Si_3N_4(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \tag{3-8}$$

在氮化温度时，此反应的ΔG°为正值，但若氧气能很易地除去，反应就能发生。在反应初期。由于存有足够的硅，因此氧可以通过与硅反应生成一氧化硅[即反应式(3-5)]。同时，氧分压还受氮化气氛中的氢气含量而变化，因此在氮化时若能控制气体组分、压力、温度和加热速度，反应式(3-8)能顺利进行(Lindley等，1979)，

在进行硅粉氮化和制备RBSN陶瓷时，上述这些反应都可能发生。在陶瓷坯体中整个显微结构变化的过程取决于许多前面已经指出的参数、硅粉的特性(平均颗粒尺寸、尺寸分布、杂质含量等)和坯体制备方法，后者决定了整个颗粒的堆积情况、素坯密度和气

孔率。

实际上商品硅粉在杂质含量和颗粒尺寸方面都有一定的变化范围。表 3-4 列出了制备 RBSN 的典型的商品硅粉的化学成分。硅粉的颗粒尺寸对反应速度有很大影响，即随比表面的增加，在低温时的反应速度急速增加。在硅粉中的杂质如铁、铝、钙、碳和氧都能影响氮化动力学，因此，也影响显微结构。

• p. 130 •

表 3-4　制备 RBSN 的典型的商品硅粉的成分

成分	wt%
Fe	0.80
Al	0.25
Ca	0.05
C	0.05
O	0.40

注：平均颗粒尺寸 15μm；颗粒尺寸范围为 1－40 μm；比表面积 1－2$m^2 \cdot g^{-1}$。

RBSN 的显微结构由针状的 α-氮化硅、等轴状的 β-氮化硅、游离硅、杂质和 12%－30%体积的残余气孔所组成。气孔尺寸的分布相当宽，从相互连通的直径在 0.01－1.0μm 的小气孔到 50μm 的孤立大气孔。大气孔的形成与杂质相有关，当杂质相(如 Fe_xSi)具有比最高氮化温度低的低共熔点时发生"流硅"留下大气孔。

• p. 131 •

Atkinson 等(1976)提出了一个对了解整个氮化过程十分有用的模型，尽管此模型与以后的研究(Lindley 等，1979)在有些方面不太一致。这个氮化过程的模型示在图 3-6 中。在反应一开始，氮化硅的晶核是通过化学吸附形成在硅的表面上。Atkinson 等(1974)提出硅的迁移是通过蒸发-凝聚或表面扩散(半导体纯的硅粉)。在工业化生产时，氮气中都含有氧致使形成 SiO 蒸气(Lindley 等，1979)。SiO 蒸气与氮气反应生成 α-氮化硅且沉积在已经形成的晶核上，此过程释放出来的氧使反应继续循环下去。当周围区域的硅被耗尽之后，在长大的晶核之间就形成表面凹坑或大的气孔。最

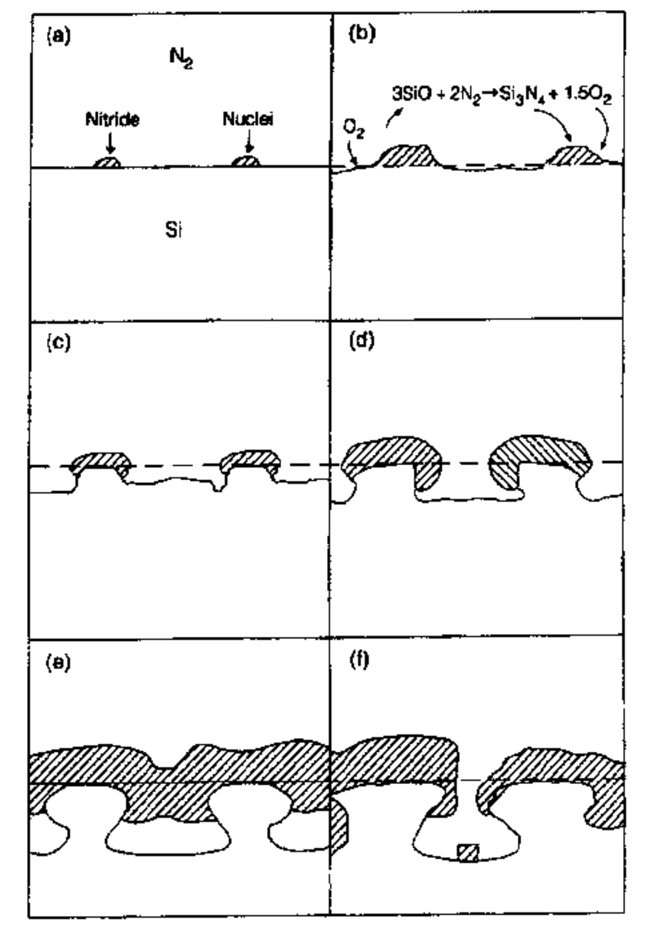


图 3-6　在反应烧结过程中氮化硅生长的示意图

后，当表面生成的致密氮化硅互相连接成片后，在它下面的气孔表层上的 Si 就与氮气隔绝，不能继续氮化。这时在新的气孔中可能形成新的氮化硅晶核。

这种反应烧结机理与实验相符，即在氮化过程中虽有 22%的固相体积的增加，但整个坯体的尺寸并不发生变化。显微结构的观察表明，在固-固界面上并不发生氮化反应，而是硅和氮通过形成的氮化硅层进行反方向的物质迁移。

Jennings 和 Richman(1976)研究了 α-氮化硅层的生成动力学，发现生成量和时间成抛物线关系，因此提出氮在氮化硅中的扩散是速度控制过程。反应动力学基本上符合以下关系：

$$[1-(1-x)^{1/3}]^2 = DKt^{2/3}/r^{7/3} \tag{3-9}$$

式中，D 为扩散系数，K 为常数，t 为时间，r 为颗粒半径(球形)，x 为反应产物的百分数。

在形成这种粗糙的 α-氮化硅的同时还发生其它的过程：通过气相-液相-固相机理(杂质如铁起促进作用)在坯体的表面上形成 α-氮化硅晶须；β 相也开始形成。杂质铁对氮化的作用已被较为深入地研究，且表明铁能加速硅粉的氮化。图 3-7 显示了 Fe 对反应产率的影响(Boyer 和 Moulson，1978)。

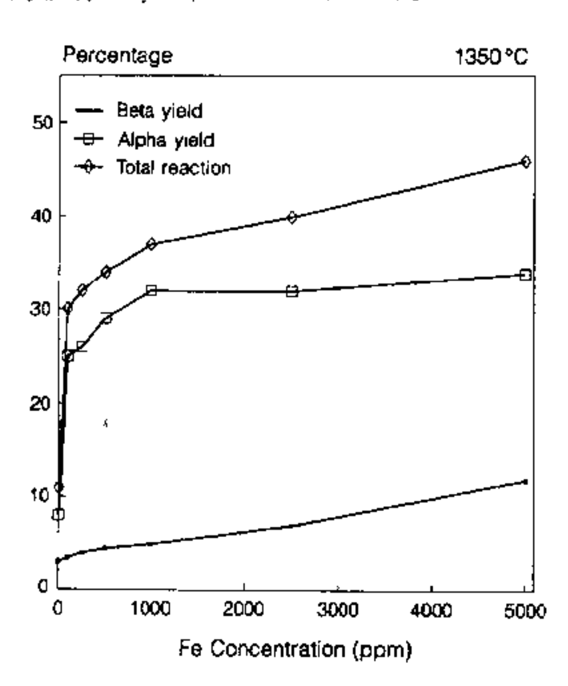


图 3-7 杂质铁对硅粉氮化反应动力学的影响(摘自 Boyer 和 Moulson，1978)

硅粉中通常含有氧，其含量在 0.3wt%－3wt%之间，若它以氧化硅存在，则 SiO_2 的含量约在 1.2mol%－12mol%之间(Lange，1980)。Boyer 和 Moulson(1978)提出铁能破坏硅表面的 SiO_2 层导致晶化和开裂，使底层的硅暴露在氮气中。铁和硅反应生成液相(Fe_xSi)，液相中的 Si 蒸气与氮反应生成 α-Si_3N_4，同时氮气又能溶解进这种液相生成 β-Si_3N_4。Lange(1980)提出 Fe_xSi 液相与氧反应生成 SiO，后者通过气相反应与氮形成氮化硅(如图 3-6 所示)。液相又使四周的硅溶解，形成新的气孔为氮化硅生长继续提供空间。液相的存在被认为是有利于 β-氮化硅的生成(Mitomo，1977a；Longland 和 Moulson，1978)，因此在完全氮化的坯体中 β 含量与起始硅粉中的杂质含量有关，因为杂质影响液相的含量(Moulson，1979)。

• p. 132 •

由于氮气能容易地在 β-氮化硅晶格中的六角形通道中扩散，在这种情况下在 Si/Si_3N_4 界面上能发生反应且是速度控制的过程，故对于 β-相的生成，反应产率和时间的关系呈线性而不是抛物线关系(Jennings 和 Richman，1976)。

3.3.4 氮化硅粉的制备

若要获是致密的氮化硅陶瓷而不是多孔的反应烧结体，必须以氮化硅作为起始原料。

现在世界范围的提供的大量商品氮化硅粉主要通过四种方法制得：

(a) 硅粉氮化

$$3Si + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4$$

这是制备商品氮化硅粉最为成熟的方法。这种氮化反应与3.3.3节中所描述的十分相似。由于氮化时发生粘结使粉体结块，故必须经过粉碎和球磨才能成细粉。

(b) 化学气相沉积

$$3SiCl_4 + 4NH_3 \rightarrow Si_3N_4 + 12HCl \quad (3\text{-}10)$$

这种方法制得的是具有高比表面的无定形粉末，经1300℃热处理能成为结晶态。

(c) 二氧化硅的碳热还原

$$3SiO_2 + 6C + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4 + 6CO \quad (3\text{-}11)$$

这种方法需加入过量碳以确保SiO_2的完全反应；残留的碳在氮化以后经600℃煅烧可排除。这种方法有可能产生SiO和SiC，除非对组分和温度加以严格的控制。

(d) 二亚胺硅的沉淀

$$SiCl_4 + 6NH_3 \rightarrow Si(NH)_2 + 4NH_4Cl \quad (3\text{-}12a)$$

$$3Si(NH)_2 \rightarrow Si_3N_4 + 3NH_3 \quad (3\text{-}12b)$$

以上每种方法制得的粉料都适用于烧结，但是各种粉料具有不同的形貌、晶型、比表面、氧和碳等杂质含量，这些对致密化速度都可能产生明显的影响。一种理想的粉料应具有以下一些特征：

(i) 等轴状颗粒以便提高素坯密度；

(ii) 高比表面以利于烧结；

(iii) 高α-氮化硅含量以利于形成较好的显微结构；

(iv) 杂质含量低，这可避免不需要的反应和有利于获得较好的高温力学性能。

在所有方法制得的粉料中，氧通常都是以SiO_2层形式存在于每个颗粒的表面。

• p. 133 •

由四种方法制备的氮化硅粉具代表性的特性列于表3-5(Wötting和Ziegler，1986)。要获得优良性能的陶瓷，必须清楚地了解粉末特性对致密化和显微结构的影响。

表3-5 不同方法制备的Si_3N_4粉的特性

制备方法 样品编号	硅粉氮化		化学气相沉积		碳热还原	二亚胺硅沉淀	
	1	2	1	2		1	2
比表面积($m^2 \cdot g^{-1}$)	23	11	4	10	10	11	13
O(wt%)	1.4	1.0	1.0	3.0	2.0	1.4	1.5
C(wt%)	0.2	0.25	—	—	0.9	0.1	0.1
其它杂质(wt%)	0.07	0.4	0.005	0.005	0.22	0.01	0.015
Fe,Al,Ca(wt%)			Cl:0.04 Mo+Ti:0.02			Cl:0.1	0.005
结晶度(%)	100	100	60	0	100	98	
α/(α+β)(%)	95	92	95	—	98	86	95
形貌	E	E	E+R	E+R	E+R	E	E

E: equiaxed; R: rod-like.

3.3.5 致密氮化硅的制备方法

高度共价的化学键使氮化硅这类材料具有高强度和高硬度，但给制备却带来了不利因素。氮化硅中的自扩散系数很低，只有当烧结温度接近氮化硅分解时(>1850℃)，离子迁移才有足够的速度。因此，利用烧结添加剂使产生液相进行加压或不加压的液相烧结已被用作制备致密Si_3N_4的方法。这些技术包括对氮化硅素坯和反应烧结氮化硅进行热压或无压烧结，也包括对各种已经成型的坯体进行热等静压。早期使用的添加剂有MgO或Y_2O_3，在烧结以后形成第二相残留在氮化硅晶界上。后来，对混合添加剂如$Y_2O_3+Al_2O_3$和各种稀土氧化物进行了探索，其目的是改变晶界相使氮化硅具有更好的显微结构。在液相烧结过程中，添加剂的作用以及显微结构的变化将在3.3.6节中讨论。

3.3.5.1 热压氮化硅(HPSN)

氮化硅的热压是指同时加温和单轴向加压，一般在一个由感应加热的石墨模具中进行，所加的温度范围为1650—1850℃；压力为15—30MPa之间；保温时间为1—4h。石墨模套和模塞都涂有BN粉以避免它们与氮化硅反应。氮化硼粉同时也起固体高温润滑剂的作用，使热压后的氮化硅容易脱模，但是通常又产生表面沾污问题。为减少玷污，可将粉料在热压之前先在金属模中成型。

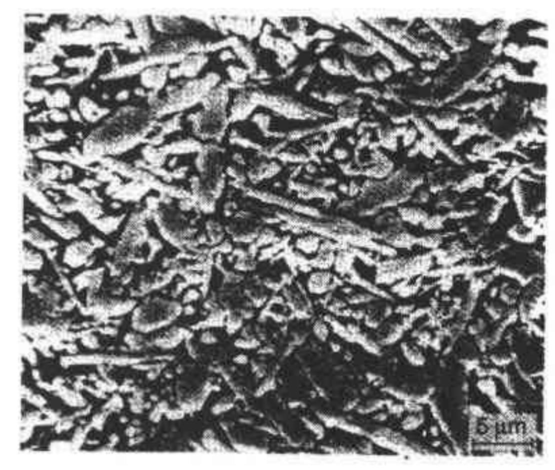


图3-8 热压氮化硅经抛光和腐蚀后的扫描电镜照片(摘自Ziegler等，1987)

· p.134 ·

Coe等(1972)用高α-相含量的氮化硅作原料，加入1wt% MgO，经热压后所制得材料的平均抗弯强度为900MPa，950℃时的强度降为800MPa。但是，热压只局限于制备形状简单的块体(圆柱状的)，必须经过昂贵的加工才能制得具有一定形状的部件。图3-8显示了热压氮化硅的典型的显微结构。

3.3.5.2 烧结氮化硅(SSN)

无压烧结是制备具有复杂形状的致密氮化硅部件的一种较为经济的方法，因为烧后不需要进行较多的加工。它是将成型后的素坯在0.1MPa的氮气中经1700—1800℃烧成，与热压一样也要加入烧结助剂以产生液相促使致密，但是由于没有加压，故表面能的减小是烧结的主要驱动力，为此必须采用高比表面的粉料。比表面高的粉料含氧量也高，这对生成液相的量以及第二相的组分都有影响。图3-9为无压烧结氮化硅具代表性的显微结构。



图3-9 无压烧结氮化硅经腐蚀后的断口扫描电镜照片

无压烧结由于不使加外力，故在高温时氮化硅会

发生分解。Terwilliger 和 Lange(1975)指出当烧结温度超过 1700℃时,随保温时间延长试样失重增加,致使密度开始下降。Wötting 和 Hausner(1983)提出用与试样同组分的粉料加入氮化硼的混合物作为所谓的"粉床",即在烧结时将试样埋入粉中能有效地减少试样的挥发。这种方法是直接在试样周围产生一个局部的气相平衡的环境以此减少挥发。另一种途径是将氮气压力增加到相当高的程度(10MPa),这种方法尤其在日本发展很快,且已表明能大大提高材料的性能。用此方法通常能达到 97%-99%的理论密度,弯曲强度大于 1000MPa。

3.3.5.3 反应烧结重烧结氮化硅(SRBSN)

• p. 135 •

氮化硅的素坯密度一般较低(45%-55%的理论密度),故烧到高密度时必然有 45%-55%的体收缩。因此,在烧结复杂形状制品时,烧成工艺的控制十分困难。Giachello 和 Popper(1979),Mangels 和 Tennenhouse(1980)提出用反应烧结氮化硅作素坯,因为它已具有 70%-85%的理论密度。所需的添加剂如 MgO 或 Y_2O_3可在反应烧结之前混入硅粉中。重烧结是在氮气中(0.1-8MPa),1800-2000℃之间进行,也用保护粉床以抑制挥发。烧后的密度约为理论值的 98%、线收缩只有 6%。图 3-10 为反应烧结重烧结的典型显微结构。Mangels(1983)报道此种方法获得的抗弯强度为 700MPa。

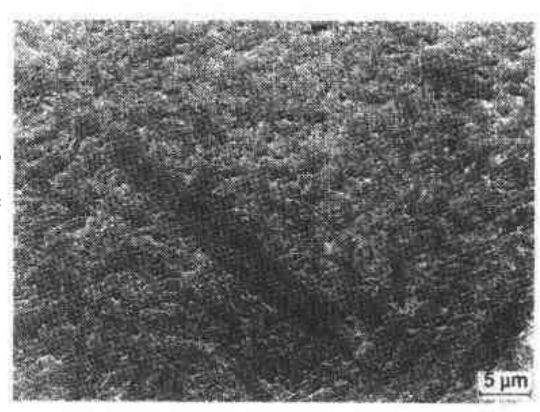


图 3-10 SRBSN 经抛光和腐蚀后的扫描电镜照片(摘自 Kleebe 和 Ziegler,1989)



图 3-11 HIPSN 的透射电镜照片(摘自 Rouxel,1990)

3.3.5.4 热等静压氮化硅(HIPSN)

热等静压(HIP)最早被用作制备金属、特种合金和硬质金属,后来才被用作制备陶瓷。为此开发了一些特殊的热等静压设备使温度可达 1700℃以上。此方法是将氮化硅部件放在一个高压釜中受高温和高压处理,氩气或氮气被用作压力传递的介质。高温高压使素坯压致密,或使原已烧过的 RBSN、SSN 或 SRBSN 进一步排除气孔。使用热等静压时,对各种试样都只需加入少量的添加剂,因此所得的性能优于其它各种方法制备的氮化硅。这种材料具代表性的显微结构示于图 3-11 中。

粉体素坯或 RBSN 都含有大量气孔,因

此对它们进行热等静压时都需要加以包封，防止高压气体渗入开口气孔(Larker，1979)。包封方法是在素坯或反应烧结体表面涂一层玻璃粉，然后将压力容器抽真空使坯体“排气”，接着将温度升到玻璃的熔点，使形成不透气的玻璃阻挡层，最后加压到2000MPa，同时将温度升到最高点(1700－1900℃)。在冷却过程中，玻璃包封开裂需经表面处理如喷砂将表面玻璃清除。

对预先已烧结的材料如SSN和SRBSN就不需要包封，因为它们没有开口气孔(Larker，1983)，对它们使用HIP的目的仅是排除残留气孔。Ziegler和Wotting(1985)指出，SSN经HIP后由于裂缝愈合和气孔排除其可靠性(即Weibull模数)大为提高。

3.3.6 添加剂对氮化硅致密化的作用

3.3.6.1 氮化硅陶瓷中氧氮化物液相的形成

最早在研究热压氮化硅时，人们并没有意识到每个氮化硅颗粒的表面被一层二氧化硅所包裹。在高温时氧化物添加剂与表层的二氧化硅及某些氮化硅反应形成氧氮化物的液相，此液相在冷却时就成为晶界相。Wild等(1972c)指出这种晶界相是含氮的玻璃相，其依据是当用MgO作为热压氮化硅的添加剂时，经晶化后能获得氧氮化硅和顽辉石(硅酸镁)。Drew和Lewis(1974)首先用电子显微镜直接观察到这种玻璃，且提出烧结过程包含着氮化硅晶粒的溶解和重沉淀。Powell和Drew(1974)测定了玻璃的组分，发现杂质离子如Ca能溶解在玻璃中。由于杂质离子的存在使玻璃软化点降低，从而会明显地导致材料高温强度的下降。

不同添加剂形成的氧氮液相的特性差别甚大，经冷却后可能析晶也可能是玻璃相。添加剂的作用可以用下式来表示：

$$\alpha\text{-}Si_3N_4 + SiO_2 + M_xO_y \rightarrow \beta\text{-}Si_3N_4 + \text{M-Si-O-N 相} \quad (3\text{-}13)$$

Hampshire和Jack(1981)观察到金属氧化物加入到含4wt%表面氧化硅的氮化硅中，其液相最初出现的温度明显低于相应的金属氧化物——氧化硅系统的最低固相温度，因此他们断定氮也进入液相使低共熔点下降。例如，加入MgO后的液相形成温度为1390℃；加入Y_2O_3后为1450℃。Al_2O_3加入后其低共熔点为1470℃，若有其它添加剂存在则将进一步降低其低共熔点。在烧结时收缩通常起始于液相形成温度，此后才发生α→β的相变。Weston和Carruthers(1973)指出用MgO作添加剂热压时，在α→β相变发生之前就能通过硅酸盐液相的形成达到完全致密。Terwilliger和Lange(1974)提出液相使Si和N能迁移，但并不认为α→β相变是致密化的必要条件。

图3-12为无压烧结氮化硅在不同温度(保温30min)下的收缩和相变曲线(Hampshire和Jack，1981)，图中明确显示以MgO和Y_2O_3为烧结添加剂的差别。正如Weston和Carruthers(1973)以及Bowen等(1978a)所发现的那样，以MgO为热压氮化硅的添加剂，在只发生部分α→β相变时就可能达到完全致密；而以Y_2O_3为添加剂时，在达到部分致密化时相变已完成。显然，若要对不同添加剂的行为作出解释，研究致密化和相变动力学十分重要。

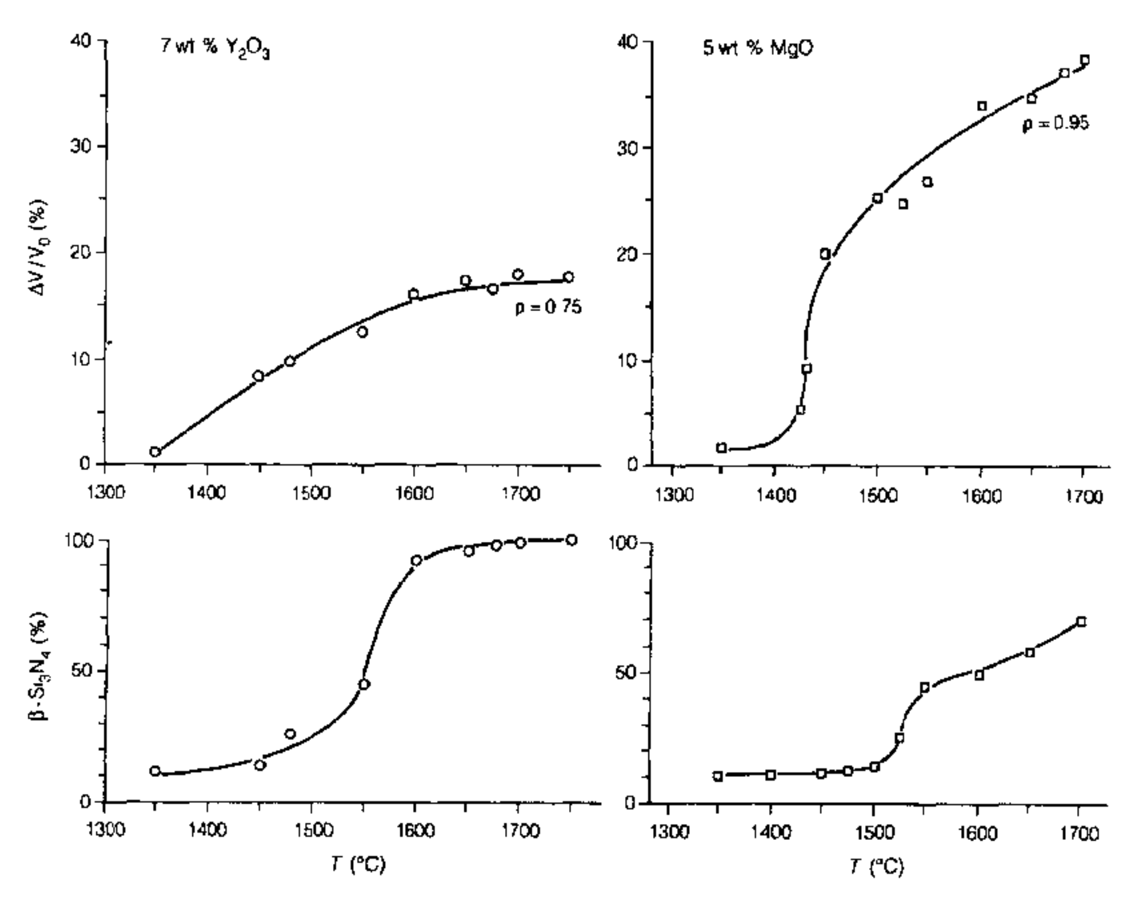


图 3-12 分别以 Y_2O_3 和 MgO 为添加剂的无压烧结氮化硅的收缩和相变曲线(摘自 Hampshire 和 Jack,1981)。ρ 为相对密度

3.3.6.2 烧结动力学

Terwilliger 和 Lange(1974)首先研究了添加 5wt%MgO 的热压氮化硅的烧结动力学,他们的结果用 Kingery(1959)的液相烧结模型作解释,但未能得出肯定的结论。Mitomo(1976)也用 Kingery 模型分析热压时的动力学。

唯一系统地研究无压烧结动力学的是 Hampsheir 和 Jack(1981),他们用 Kingery 的液相烧结模型得出存有三个烧结阶段,如图 3-13 的 log-收缩/log-时间图所示。这三个阶段为:

• p. 138 •

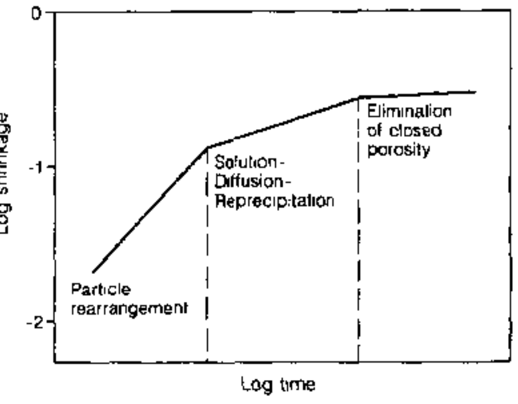


图 3-13 氮化硅液相烧结的三个阶段(摘自 Hampshire 和 Jack,1981)

(i) 在最初的液相中产生颗粒重排,这时收缩的速度和程度取决于液相的体积和粘度,此阶段也是 α→β 相变的准备阶段。

(ii) 溶解-扩散-重沉淀过程,这时的收缩可用下式(Kingery,1959)表示:

$$\Delta V/V_0 \propto t^{1/n} \tag{3-14}$$

式中，t 为时间；$n=3$，若溶解或沉淀是速度控制过程；$n=5$，若控制速度是由扩散过程且假设颗粒为非球形的，且此阶段已开始发生 $\alpha\rightarrow\beta$ 相变。

(iii) 封闭气孔的最后排除，此时液相使晶粒的形状变得更为圆形，最终密度达理论值的 95%以上。

在分别添加 5wt%MgO 和 7wt%Y_2O_3的氮化硅无压烧结时，Hampshire 和 Jack (1981)观察到加入 MgO 时重排阶段所产生的收缩为达到完全致密收缩量的一半；而加入 Y_2O_3时此阶段产生的收缩小于总收缩的 1/4。这是由于与 Y-Si-O-N 液相相比，在 Mg-Si-O-N 系统中产生的液相量多，且粘度也低。在第一阶段时，不同的氮化硅粉料即含不同的杂质和表面二氧化硅，所达到的致密程度也不同，这是由于以上这些因素都影响液相生成的量。

在第二阶段即溶解-沉淀阶段，加入 MgO 时 $n=3$，这表明此阶段是反应控制过程；加入 Y_2O_3时 $n=5$，这说明在粘度较高的液相中扩散是控制速度的过程。这可以从下列现象中得到证实。添加 Y_2O_3时，相变在第一阶段即重排阶段结束时立刻开始，相变结束时的相对密度为 0.75。在第二阶段，溶解-沉淀快于扩散，所以在 $\alpha\rightarrow\beta$ 相变时物质迁移不多，致密化甚少。若用 MgO 作添加剂时，重排阶段已达到相当程度的致密，这时也是 $\alpha\rightarrow\beta$ 相变的准备阶段。在第二阶段，物质在低粘度液相中的快速迁移保证了相变与收缩同时进行。

图 3-14 说明了液相烧结的过程。在添加 Y_2O_3和 MgO 的两种情况下，α-Si_3N_4在含氮液相中的溶解都是优先发生在颗粒之间的接触区域。在添加 MgO 的情况下，物质迁移快，β 沉积在自由表面上，因此颗粒中心之间的距离缩小引起收缩。在 Y_2O_3的情况下，扩散慢，β 主要沉淀在接触处，没有显著的物质迁移，因此在相变时没有引起多大的致密化。

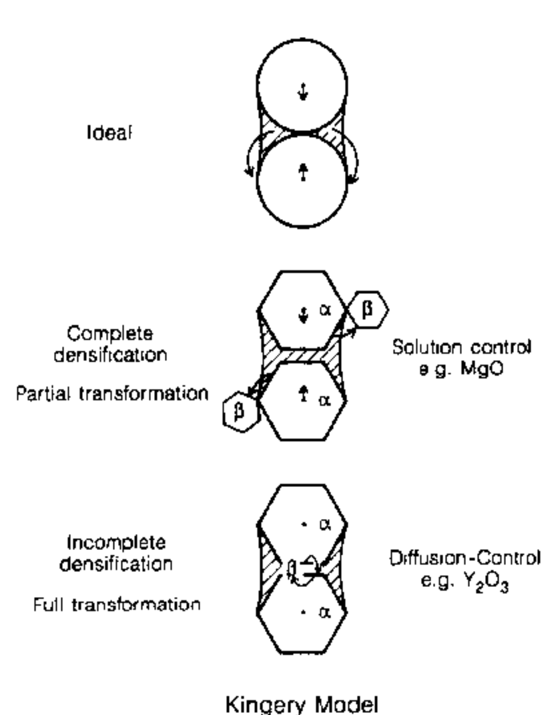


图 3-14 氮化硅液相烧结第二阶段即溶解-沉淀阶段示意图(摘自 Hampshire 和 Jack，1981)

· p. 139 ·

在热压加有 MgO 的氮化硅时，Brook (1977)也观察到重排和溶解-扩散-沉淀阶段，对动力学的解释是基于 Coble(1963，1970)的颗粒边界扩散控制的蠕变模型。此模型假设表面能的作用与外压力相比可忽略不计。因此不能适用于无压烧结。Brook 等提出在快速的重排过程之后，致密化主要由以下过程来完成：在压应力点上 α-氮化硅溶解于液相，物质向应力梯度方向沿晶界扩散，最后 β-氮化硅沉淀在非应力点上，其中扩散是速度控制过程。致密化速度可由下式来表示：

$$\frac{d\rho}{dt}=\frac{47\Omega WDP_A}{kTG^3} \tag{3-15}$$

式中，Ω 是扩散慢的一种原子的原子体积，W 是边界厚度，D 为扩散系数，P_A为外压

力，G为颗粒尺寸。W与第二相的量有关，即与添加剂的含量成正比，与致密化速度成线性关系，后者已被实验证实。

虽然相变与致密化同时发生，但Brook等并不认为相变是引起致密化的必要条件，尽管两者的活化能十分接近。在加入MgO的情况下，Arrhenius图的斜率变化发生在1550℃，十分接近$MgSiO_3$-SiO_2系统的固相线温度，故Brook等认为这一变化相当于由第二相固相晶界扩散转为液相晶界扩散。活化热焓被测定为：

1550℃以下	致密化过程	$\Delta H=-450kJ \cdot mol^{-1}$
	相变	$\Delta H=-500kJ \cdot mol^{-1}$
1550℃以上	致密化过程	$\Delta H=-695kJ \cdot mol^{-1}$
	相变	$\Delta H=-690kJ \cdot mol^{-1}$

认为在烧结过程中形成的液相为硅酸盐液相过于简单，因为即使在较低的温度下形成的液相也已是Mg-Si-O-N液相(1515℃：Lange，1978；1390℃：Hampshire和Jack，1981)。Brook(1977)和Bown(1978a)等发现在添加MgO的情况下，相变和致密化的活化热焓几乎相同，因此提出这两个过程的物质迁移机理相同，但在添加Y_2O_3，$Y_2Si_2O_7$和Li_2SiO_3的情况下并不如此(Bowen等，1978b)。

• p. 140 •

Hampshire和Jack(1981)在研究无压烧结时发现：在添加MgO和Y_2O_3两种情况下，$\alpha\rightarrow\beta$相变的活化能是相同的，都接近于Si-N键的解离能，即$435\pm38KJ \cdot mol^{-1}$。因此，对于这两种添加剂其相变的机理似乎相同，添加剂都是为使Si-N键断裂的重建型相变提供溶剂，相变通常只发生在固体和液相的接触处。在相变时由不稳定的、易溶解的α-Si_3N_4溶入液相，而沉淀出难溶解、更稳定的β-相。所以，相变自由能的变化$\Delta G(\alpha\rightarrow\beta)$可成为溶解-沉淀致密化过程的驱动力，尤其是在高温下。

3.3.6.3 相关系、显微结构及其对性能的影响

添加剂，不管对致密化影响程度如何，其种类和含量正如方程式(3-13)所示决定了晶界相的本性和含量，且影响高温强度、抗蠕变性和抗氧化性。因此，了解M-Si-O-N和其它有关系统的相平衡甚为重要。相平衡知识可用来指导制备工艺、设计有利的显微结构和了解它们与性能之间的关系。"晶界工程"这一概念是指在氮化硅基材料中探索如何控制晶界结构和在晶界上的反应。通过"晶界工程"作为一条新途径，使氮化硅基材料得到了显著的发展。

Gazza(1973，1975)的工作表明：高温性能的改善可以通过提高晶界玻璃相的软化点，为此Y_2O_3已被用来代替MgO作烧结添加剂。加入Y_2O_3后，在晶界上易形成一种或多种的氧氮化钇硅(总共4种晶相)，晶相形成的容易程度取决于氮化硅粉表面的氧含量。图3-15为Y-Si-O-N系统的状态图(Jack，1986)。这种相图的表示法与倒易盐对系统相同，其浓度是以当量表示，右下角是Si_3N_4($3Si^{4+}$和$4N^{3-}$)，其它顶角是Si_3O_6，Y_4O_6和Y_4N_4，整个系统始终保持12个正价和12个负价。对任何一个组分Si和N的当量浓度(eq%Si和eq%N)可由下式计算：

$$eq\%Si=\frac{4[Si]}{4[Si]+3[Y]}\times 100 \qquad (3\text{-}16)$$

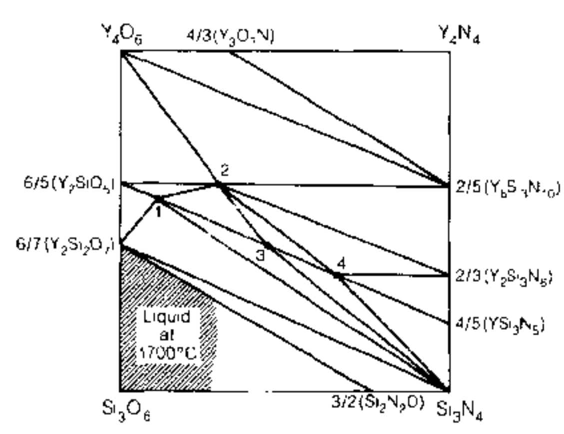


图 3-15　Y-Si-O-N 的状态图：
1. N-磷灰石；2. N-YAM；3. N-α-硅灰石；4. N-黄长石(摘自 Jack，1986)

$$eq\%N = \frac{3[N]}{2[O]+3[N]} \times 100 \tag{3-17}$$

式中，[Si]，[Y]，[O]和[N]分别是 Si，Y，O 和 N 的原子浓度。

• p. 141 •

Rae 等(1978)早期的相图与图 3-15 略有差异，因为没有用 YN 作起始原料。Will 等(1976)和 Lange 等(1977)在早期的研究中也报导了类似的相图，但他们用 Y_2O_3-SiO_2-Si_3N_4三元系统以克分子浓度表示。这个系统的 4 个晶相分别是：

(1) N-黄长石，$Y_2Si_3O_3N_4$

(2) N-磷灰石，$(Y,[\,])_{10}(SiO_4)_6(O,N)_2$

(3) N-YAM，$Y_4Si_2O_7N_2$

(4) N-α-硅灰石，$YSiO_2N$

这里$(Y,[\,])_{10}$表示对 Y 有 10 个点阵位置，但有些是空位；YAM 是单斜结构的铝酸钇。所有这些物相都具有相应的硅酸盐或铝酸盐的结构，而且也能固溶进钙这类杂质，后者若不被接纳进晶相就溶入玻璃相。因此，添加 Y_2O_3的氮化硅其在 1200℃以上的强度大大高于 Mg-Si-O-N 系统的材料，这是由于加入 MgO 后形成大量低粘度的玻璃相。

但不幸的是含四元氧氮化钇硅的材料在较低温度(900－1200℃)时强度的衰减十分厉害。这是由于这些晶相尤其是 N-黄长石很易氧化，氧化后生成硅酸钇和氧化硅且引起比体积的很大变化，其结果使表面产生应力引起灾难性的破坏(Lange 等，1977；Rae 等，1978)(见 3.3.8 节)。要改善抗氧化性需要将组分控制在 Si_3N_4-Si_2N_2O-$Y_2Si_2O_7$相容性区，但是这个区域含玻璃相将导致差的抗蠕变性。

Giachello 等(1980)提出使用 Y_2O_3和 MgO 混合添加剂。这种材料的晶界玻璃相可晶化为 $Mg_5Y_6Si_5O_{24}$，其结果使 1000℃以

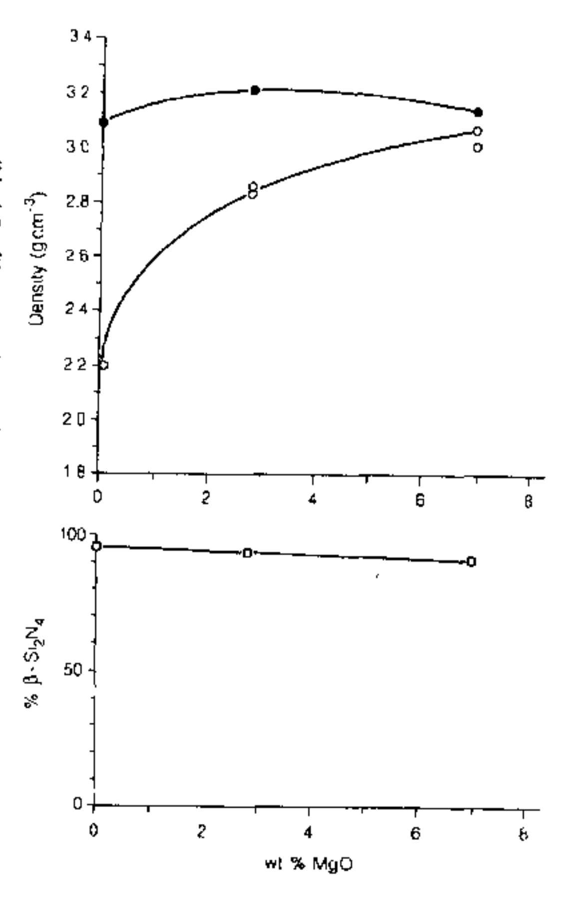


图 3-16　MgO 对含 7wt%Y_2O_3 在 1600℃保温 30min 的氮化硅的密度和相变的影响(摘自 Hampshire，1986)。•：真密度；○：体积密度；□：β-Si_3N_4 百分含量

上的强度有所提高。图 3-16 显示了 MgO 对含有 7wt%Y_2O_3在 1650℃、保温 30min 后氮化硅的致密化的影响(Hampshire，1986)。MgO 的加入显著地提高了密度，但对 α→β 相变几乎无影响。

• p. 142 •

提高高温强度除了需要将第二相析晶外，控制β-Si_3N_4的晶粒形貌也甚为重要。含有纤维状 β-Si_3N_4的材料具有较高的强度且断裂韧性也有所提高。Lange(1978)依据经验提出颗粒的长径比 R 与原料中的 α/β 比有以下的关系：

$$R = 1 + \alpha/\beta \qquad (3\text{-}18)$$

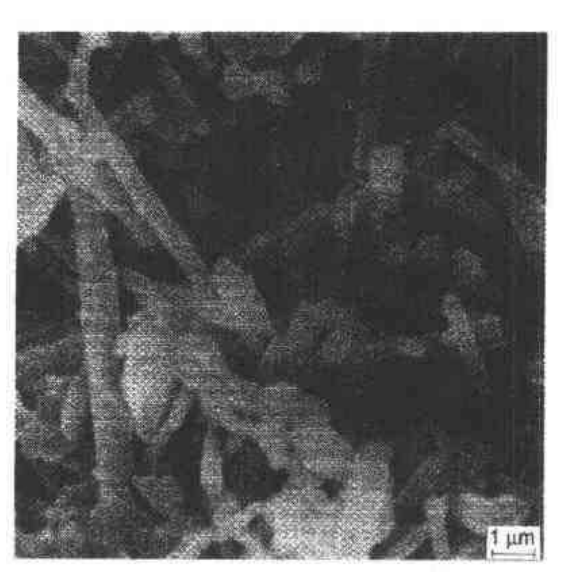


图 3-17　含 MgO/Y_2O_3 混合添加剂的氮化硅陶瓷的断口扫描电镜照片，显示高长径比的 β Si_3N_4 颗粒(摘自 Hampshire，1984)

但是，Wötting 和 Ziegler(1984)对具相似气孔率、相似颗粒尺寸，但含不同的 Y_2O_3-Al_2O_3混合物的烧结氮化硅作比较，其结果表明断裂韧性和长径比随组分变化的规律相似。此外，在用 MgO-Y_2O_3混合添加剂烧结的氮化硅中，也发现颗粒的长径比与组分、烧结时间有关(Hampshire 和 Pomeroy，1985)。如图 3-17 所示，β-Si_3N_4的柱状晶粒沿长方向生长，其长径比可达 8－9 左右。晶界组分的变化能引起长径比的变化，但烧结时间的延长只是引起颗粒粗化。长径比的变化不仅与液相的体积有关，还与其粘度和氮在液相中的溶解度有关。特别是使用稀土氧化物(Nd_2O_3，Sm_2O_3，Dy_2O_3等)。它们通常与 MgO 一起添加(Hampshire 等，1986，1987)，能使β-Si_3N_4的颗粒具有高的长径比。这种显微结构特征对材料的力学性能有决定性的影响。

3.3.7　氮化硅陶瓷的性能

氮化硅陶瓷的力学性能总结于表 3-6 中，可以看出即使是同一种类型的材料，其性能尤其是断裂强度和断裂韧性也呈现相当大的变化，这再一次说明显微结构对材料性能的影响。

表 3-6　氮化硅陶瓷的力学性能

性能 \ 材料型号	RBSN	HPSN	SSN	SRBSN	HIP-SN	HIP-RBSH	HIP-SSN
相对密度							
理论百分数	70—88	99—100	95—99	93—99		99—100	
杨氏模量							
E(GPa)	120—250	310—330	260—320	280—300		310—330	
泊松比	0.20	0.27	0.25	0.23		0.23—	0.27
断裂强度 σ_f(MPa)							
25℃	150—350	450—1000	600—1200	500—800	600 -1050	500—800	600—1200
1350℃	140 340	250—450	340—550	350- 450	350—550	250—450	300 520
模数 m	19—40	15—30	10—25	10—20		20—30	
断裂韧性							
K_{IC}(MPa · $m^{1/2}$)	1.5—2.8	4.2—7.0	5.0—8.5	5.0 5.5	4.2—7.0	2.0—5.8	4.0- 8.0

对于RBSN材料，杨氏弹性模量随总气孔率的增加而降低，其关系如下(Moulson，1979)：

$$E = E_0 \exp(-3P) \quad (3\text{-}19)$$

式中，P是总气孔率；E_0是气孔为零时氮化硅的杨氏模量，一般取300GPa。总气孔率相同但气孔尺寸分布不同的材料具有十分相似的弹性模量。

对致密氮化硅，其杨氏模量在260和330GPa之间，它取决于其他相包括气孔在内的含量和取向。

• p. 143 •

对RBSN材料其断裂强度与气孔率有关，特别是与硅粉中杂质铁引起的流硅的最大尺寸的气孔有关。因此，密度相同的RBSN其强度的分散性却很大，为了达到高强度，需要有均匀的显微结构，即宁可密度中等、气孔分布狭窄，但不要高密度而具大气孔(Ziegler等，1987)。颗粒尺寸对强度有一定影响，但当它的尺寸小于宏观气孔尺寸时，它对强度的影响相当微弱。

添加MgO的热压氮化硅(HPSN)的室温强度一般为600MPa，而添加Y_2O_3的为800MPa，这种差别主要由于β-Si_3N_4颗粒形貌不同。添加MgO的组分在热压时很易致密，但颗粒是等轴状的；而含Y_2O_3的组分由于液相粘度高，使β-Si_3N_4颗粒沿c轴发育形成高的长径比，其结果使强度和断裂韧性均提高(Hampshire和Pomeroy，1985)。

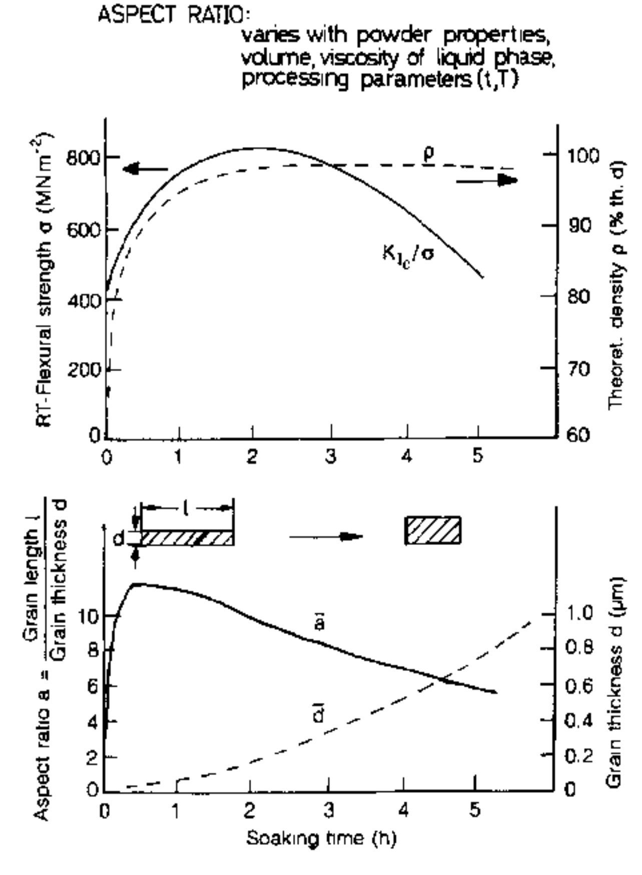


图3-18 β-Si_3N_4颗粒的长径比和直径(厚度)随保温时间的变化，以及对强度和断裂韧性的影响

烧结氮化硅的工艺经改进后，其性能也有可能达到或超过热压氮化硅的水平。对热压氮化硅，尤其是用HIP工艺制得的氮化硅，它们的Weibull模数都较高，这主要是由于表面缺陷的愈合和气孔率低。

对任何一种Si_3N_4材料，室温强度和断裂韧性首先取决于β-Si_3N_4的长径比，其次才是颗粒尺寸。图3-18显示了在氮化硅烧结过程中断裂强度和断裂韧性的变化。当α-相转变为β-相时，晶粒由等轴状转变为细长条，其结果使强度和韧性增高，但一旦当α→β相变完成后，就产生颗粒生长使颗粒直径增大，导致性能下降。高长径比能使性能改善的理由是：互相连接的长颗粒较好地抵抗裂缝的扩展，因为这时裂缝发生分支、偏转，还能产生颗粒拔出，这些都使裂缝扩展所需的能量有所提高。

现在在烧结氮化硅材料上所获得的高强度是工艺优化的结果，这种

优化包括改变添加剂的含量和种类，从而使晶界相的类型和组分得以优化。使用混合氧化物（即 $Y_2O_3+Al_2O_3$，$MgO+Nd_2O_3$等）可以控制液相的性能如体积、粘度，这些对 β-Si_3N_4 颗粒沿 c 轴优先生长、颗粒的直径都起决定性的作用。

· p. 144 ·

各种氮化硅的强度随温度的变化示在图 3-19 中。RBSN 由于存在气孔故室温抗折强度是所有氮化硅中最低的(150－350MPa)，但由于不含玻璃相故强度能保持到 1400℃以上。

无压烧结氮化硅(SSN)在室温下能达到很高的强度(600－1200MPa)，但当温度超过1000℃由于晶界玻璃的软化，强度急剧下降。而第二相是晶相时，其强度就能保持到较高温度(Katz 和 Gazza，1977；Lewis 等，1987；Ziegler 等，1987)。HPSN 和 HIPSN 的气孔率几乎为零，且含添加剂少即玻璃相也少，故其高温强度通常都高于无压烧结氮化硅。

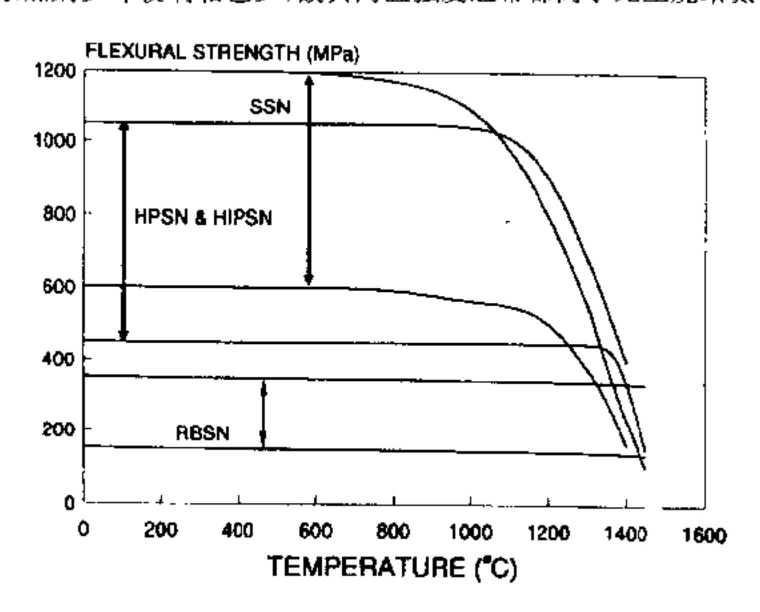


图 3-19　氮化硅陶瓷在各种温度下断裂强度的变化范围

3.3.8　氮化硅陶瓷的氧化

氮化硅在空气中的氧化始于 800℃，在表面生成无定形 SiO_2的保护层，其化学反应如下：

$$Si_3N_4 + 3O_2 \rightarrow 3SiO_2 + 2N_2 \tag{3-20}$$

· p. 145 ·

这个简单的反应式描述了没有添加剂的反应烧结氮化硅的氧化以及热压氮化硅的低温氧化。但是，Tripp 和 Graham(1976)发现添加 MgO 的热压商品氮化硅的氧化相当复杂，在1400℃时的反应产物除 SiO_2以外还有硅酸镁(顽辉石)。氧化时部分 SiO_2析晶为 α-方石英，但作为保护层粘附在氮化硅的表面，可经受几百小时的氧化。

这些作者以及其他作者都报道在所有温度下，氧化增重对时间的曲线符合经典的抛物线型动力学。图 3-20 显示含不同添加剂的氮化硅在 1400℃时氧化的抛物线图。氧化速度随添加剂的含量及种类而变化。抛物线动力学表明氧化是扩散控制过程，其速度受氧的

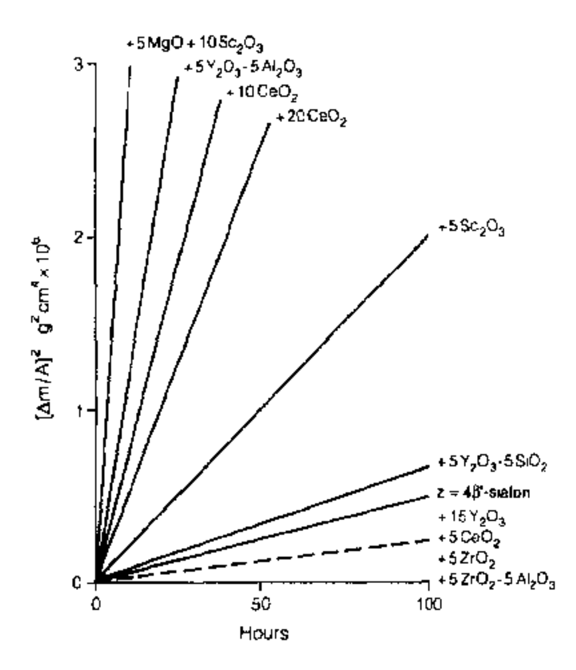


图 3-20 不同添加剂对氮化硅陶瓷 1400℃时氧化的影响。Δm:氧化增重;A:试样面积

向内扩散和氮的向外扩散所限制,如图 3-21 所示。

Cubicciotti 等(1977)观察到抛物线氧化行为,但认为氧化速率不受氧化层除去的影响,即通过氧化层的扩散并不控制速率。他们的结论是:氧化速率受材料中金属杂质离子从晶界玻璃相中向外扩散到 SiO_2 中的程度所制约。Clarke 和 Lange(1980)也肯定了这些发现且提出如图 3-21 所示的反应过程。他们提出的机理包含一系列同时发生的反应,以此解释在氧化层下面生成氧氮化硅,在氧化层内生成硅酸镁(顽辉石)。

· p. 146 ·

经初期氧化表面生成SiO_2以后,Mg^{2+}开始扩散到表面,这是由含 Mg 的晶界相趋向与 SiO_2达成平衡而形成 $MgSiO_3$这一位势所驱动的。接着,氧不再向内扩散,此时在氧化层底下发生氧化反应形成 Si_2N_2O 和释放出$\frac{2}{3}N^{3-}$,后者与 Mg^{2+}一起扩散到氧化层以保持电中性。这样,氧化动力学取决于氧的向内迁移和镁与其它杂质阳离子的向外迁移。Clark 和 lange(1980)也肯定图 3-20 的结果,即氮化硅基的材料抗氧化性主要取决于组分,因后者决定了陶瓷中的玻璃相含量,而玻璃相含量对材料的蠕变性能又有决定性的影响。

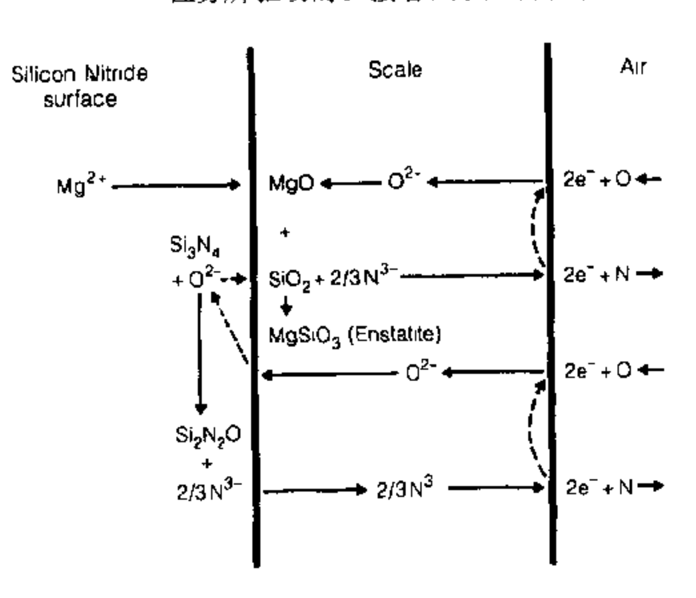


图 3-21 含 Mg-Si-O-N 玻璃晶界相的致密氮化硅的氧化机理示意图

已经发现含较高量 Y_2O_3的热压氮化硅抗蠕变性好,因为在晶界上不形成玻璃相而是生成耐高温的四元化合物(见 3.3.6.3 节)。这种材料在 1400℃仍具有一定的抗氧化能力,因为其表而形成保护膜。但是,在较低温度(900—1200℃)时,会发生灾难性的氧化,引起大面积的开裂。这是由于钇的氧氮化物经氧化后生成 $Y_2Si_2O_7$和方石英,它们具有十分不同的比体积,以致在表面引入应力。依据下式反应,Y-黄长石氧化后比体积有 30%的变化:

$$Y_2Si_3O_3N_4 + 2O_2 \rightarrow Y_2Si_2O_7 + 2N_2$$

$$\Delta V/V_0 = 30\% \tag{3-21}$$

开裂使新鲜的表面不断暴露以供继续氧化，导致材料表面变得多孔和疏松。图 3-22 比较了两种不同 Y_2O_3含量的热压氮化硅在 1000℃时氧化的结果。试样 a 不含氧氮化物晶相；试样 b 含较多的黄长石。

• p. 147 •

Lange 等（1977）观察到组分位于 Si_3N_4-Si_2N_2O-$Y_2Si_2O_7$相容性三角形的材料从 900—1400℃都具有好的抗氧化性，它们都不含氧氮化钇晶相。Goursat 等(1980)指出在这个相容性三角形中的组分其氧化速率符合抛物线动力学，而 N-YAM 和 N-硅灰石的氧化是按线性动力学进行，氧化后形成多孔的硅酸盐壳层。在 1200℃以上，此壳层具更大的塑性而使应力释放(Goursat 等，1980)。这时起保护作用的氧化层在氮化硅表面成了阻止氧扩散进入内部晶界的阻挡层。

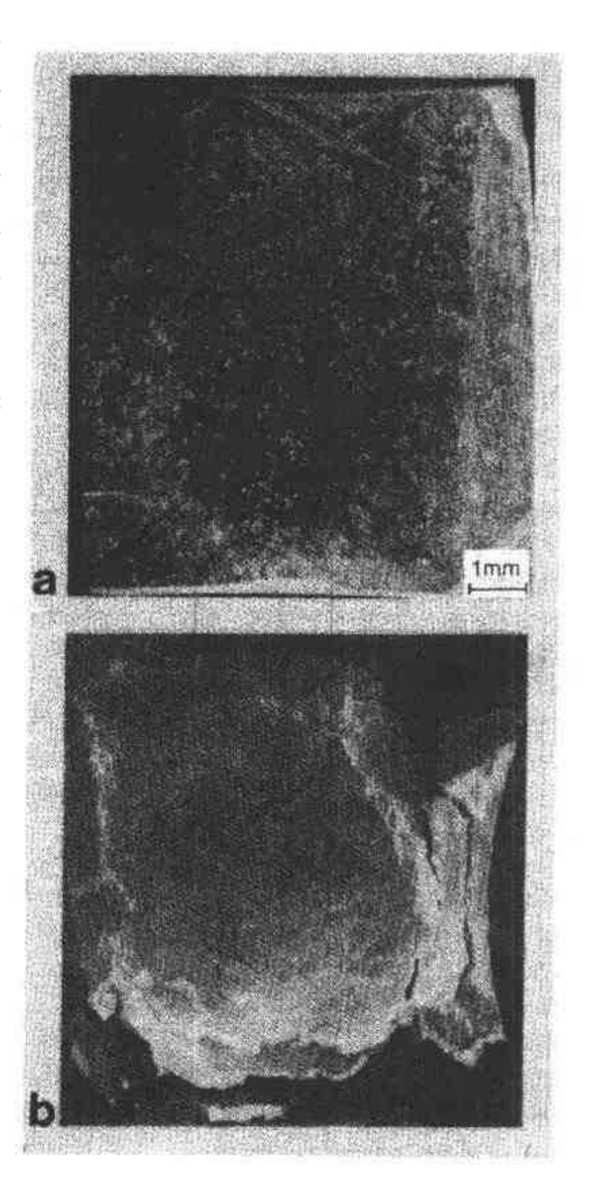


图 3-22　添加 Y_2O_3 的氮化硅经 1000℃后的氧化状态：(a) 没有形成晶界结晶相；(b)Y-黄长石为晶界相

在起始硅粉中若含有碳，则在烧结过程中就会降低氮化硅中的氧化硅含量，影响到氧氮化物的形成和材料的抗氧化性(Hampshire 和 Jack，1984)。Knoch 和 Gazza(1979)报道在氮化硅的制备过程中，若有碳或碳化合物混入，则抗氧化性在 1000℃时就大为衰减。Hampshire 和 Jack(1984)指出用不同的氮化硅粉，以 15wt%Y_2O_3作添加剂对加入和不加入碳的试样作对比，经热压后所得的相组成是与起始粉料中的氧含量和碳含量有关。碳和 Si_3N_4表面的 SiO_2按下式进行反应：

$$SiO_2 + C \rightarrow SiO + CO \tag{3-22}$$

因此，在氧化硅含量低、碳含量高的氮化硅中易生成 N-黄长石；反之，在高氧化硅含量(通常不含碳)的氮化硅中，已测得 N-磷灰石是晶界相(见图 3-15)。

• p. 148 •

在 1000℃氧化时，含高碳量的试样，即含 N-黄长石的，出现严重开裂；而含 N-磷灰石的虽然在表面出现多孔区，但未发生开裂。显然，N-黄长石的存在对 Si_3N_4在 1000℃时的抗氧化性十分有害，故该避免形成此相。

使用混合氧化物添加剂如 Y_2O_3或稀土氧化物加 MgO 或混合稀土氧化物，已成功地

制备出具有高强度的烧结氮化硅。Patel 和 Thompson(1988)研究了一系列含有上述添加剂的氮化硅的氧化行为，这些材料的晶界相有的是玻璃相也有是结晶相。他们的结果表明：若总的比体积的变化大于1%，就可能引起开裂。这与胡克定律的计算相符，这种计算表明若杨氏模量为300GPa，强度为800MPa，则能承受的最大应变为0.8%。

在所有的氮化硅材料中，添加剂含量和种类对材料的氧化动力学产生巨大影响。它们的抛物线速度常数都不相同，这反映了材料中晶界玻璃相的体积不相同。若玻璃相体积大，则扩散的截面积也大，而阳离子扩散流与此面积成正比。

Pomeroy 和 Hampshire(1989)指出：以 $MgO+Nd_2O_3$为添加剂的氮化硅，经长期氧化后其氧化增重将偏离抛物线型关系，这是由于晶界玻璃晶化所致。晶化使添加剂、杂质阳离子"锁入"结晶相中，从而降低阳离子扩散到反应表面的扩散速度，即降低了氧化速度。因此，在使用之前先将材料进行晶化热处理能改善抗氧化性。

3.3.9 性能优化途径综述

材料发展到现阶段，有必要去寻找合适的复合添加剂，要求既能产生必要的液相，又能控制 $\alpha \to \beta$ 相变和 β 颗粒的生长，使其在室温下具有最佳性能。

高温性能的改善需要设计稳定的晶界相，即它们在氧化气氛下能与氮化硅相容，且在使用条件下不易变形。Ziegler 等(1987)探索了氮化硅陶瓷性能优化的方法，并总结如下：

(a) 减少起始组分中的杂质和添加剂的含量，使用加压烧结(HIP 或气压烧结)。

(b) 使用能形成固相温度高、粘度高的液相的添加剂，这些添加剂有可能在晶化时形成耐高温的晶相。

(c) 在冷却过程中或在其后的热处理条件下，使无定形的晶界相转化为结晶相。

(d) 选择一种组分可以经长期热处理通过挥发使液相消失。

(e) 选择一种组分能使添加剂溶入氮化硅晶格形成单相固溶体。

· p. 149 ·

这最后一种方法被称为"陶瓷合金化"，以"Sialon"这个名词来表示。

3.4 Sialon

"Sialon"是存在于 Si-Al-O-N 和有关系统中物相的简称，这分别由日本的 Oyama 和 Kamigaito(1971)以及英国的 Jack 和 Wilson(1972)所发现。

3.4.1 β'-Sialon

β-氮化硅的原子排列与硅铍石 Be_2SiO_4完全相同(Hardie 和 Jack，1957)；α-氮化硅被认为是有缺陷的结构(Wild 等，1972b)，在金属和非金属原子位置都有缺位，大约每30个氮原子有1个被氧所取代。既然在结构中能有极少量的氮被氧取代，若硅能同时被铝取代，则就有可能有更多的氮被氧取代(Wild 等，1968)。取代后若电荷能在结构中其它位置得到补偿，则像矿物硅酸盐那样原有的结构就能被保持。

在所有的硅酸盐中，基本结构单元是带有4个负电荷的 SiO_4四面体，这些四面体通过共有的氧连接成环、链、二维或三维网络。带5个负电荷的 AlO_4四面体，其尺寸与 SiO_4四

面体相近，若能通过引入阳离子使电荷保持中性，则 AlO_4能取代 SiO_4而保持结构不变。

因此，在氮化硅结构中有可能发生 N^{3-}和 Si^{4+}同时被 O^{2-}和 Al^{3+}取代。电荷补偿也可通过引入其它的金属离子，因此以 $(Si,Al)(O,N)_4$四面体为结构单元可形成一系列的新材料，包括玻璃和晶相，其连接方式类似于在矿物硅酸盐中的 $(Si,Al)O_4$四面体。

Jack 和 Wilson(1972)在加入氧化铝的热压氮化硅中发现 β-Si_3N_4中的 Si 和 N 可被 Al 和 O 取代。在 1700℃时最高能固溶 65wt% Al_2O_3，其晶胞常数随 Al_2O_3含量增高而增大。固溶后的 β-Si_3N_4被称为 β′-Sialon，从满足电价平衡考虑，其组分有两种可能性：

$$\beta\text{-}Si_6^{24+}N_8^{24-} \rightarrow \tag{3-23}$$
$$Si_{6-3x/4}^{(24-3x)+}Al_{2x/3}^{(2x)+}O_x^{(2x)-}N_{8-x}^{(24-3x)-}$$
$$\beta\text{-}Si_6^{24+}N_8^{24-} \rightarrow \tag{3-24}$$
$$Si_{6-z}^{(24-4z)+}Al_z^{(3z)+}O_z^{(2z)-}N_{8-z}^{(24-3z)-}$$

从 X 光衍射分析得知都为单相 β′-Sialon，依据有局限性的化学分析，当时认为 β′-Sialon 的组分为(3-23)式所示。

• p. 150 •

Jack(1976)进一步研究了氮化硅与 mol 比为 1∶1 的 Al_2O_3和 AlN 之间的反应，指出在 Si_3N_4-AlN-Al_2O_3系统中 β′-Sialon 的单相区不仅位于 Si_3N_4-Al_2O_3的连线[(3-23)式中的组分]，而且还发生在 Si_3N_4-Al_3O_3N 的连线上[(3-24)式中的组分]和这两条连线之间。Oyama(1972)也得出同样的结论，但后来发现两者都是错的。Lumby 等(1975)从高温蠕变的测量以及在显微结构中观察到存有玻璃相，因此对 β′ 的组分范围提出了异议。他们指出位于 Si_3N_4-Al_3O_3N 连线上的组分，即式(3-24)中的以"Z"表示的组分，其金属和非金属的原子比为 3M∶4X，具有最小的蠕变。后来 Gauckler 等(1975)，Jack(1976)和 Lewis 等(1977)的工作都表明：在 Si_3N_4-AlN-Al_2O_3-SiO_2系统中，β′ 只沿 Si_3N_4-Al_3O_3N 连线扩展，在 1750℃时其组分范围从 $z=0$ 到 $z=4.2$。

3.4.2 Si-Al-O-N 和有关系统的相关系

图(3-23)为最近的 Si-Al-O-N 系统状态图(Jack，1986)，这是以当量浓度表示的倒易盐对相图，图中表明了在 1800℃时的相关系和液相区范围。除了 β′-sialon 以外，在此系统中还存在许多其它物相：结构未知的所谓 X 相(Jack 和 Wilson，1972)；O′相即氧氮化硅中 Si 和 N 被 Al 和 O 取代后的固溶体(Jack，1973)；6 种在 β′ 和 AlN 之间沿着有恒定的 M∶X 值延伸的固溶体(Gauckler 等，1975；Jack，1976)。这 6 种物相都具有纤维锌矿结构，是与 AlN 有关的一类新的多型体(Roebuck 和 Thompson，1977)。它们的结构与组分 M_mX_{m+1} 直接有关，可用 Ramsdell 符号表示：即分别为 8H，15R，12H，21R，27R 和 $2H^{\delta}$，其中 H 代表六方；R 为菱方；δ 表示歪斜。

无压烧结 β′-Sialon 可以达到接近理论密度，但也仍需加入添加剂如 MgO，Y_2O_3或 Nd_2O_3。由于这些系统极其复杂，故简单的方法是将这些五元的 M-Si-Al-O-N 系统表示在 Janecke(1907)三角棱柱中。图 3-24 为 Nd-Si-Al-O-N 棱柱体，其底面是 Si-Al-O-N 正方形代表 Si_3N_4-Al_4N_4-Al_4O_6-Si_3O_6系统(见 3.3.6.3 节和图 3-23)。

• p. 151 •

在 Si-Al-O-N 平面上加入第五种组元如 Nd，就形成一个棱柱体，图中背后的三角形

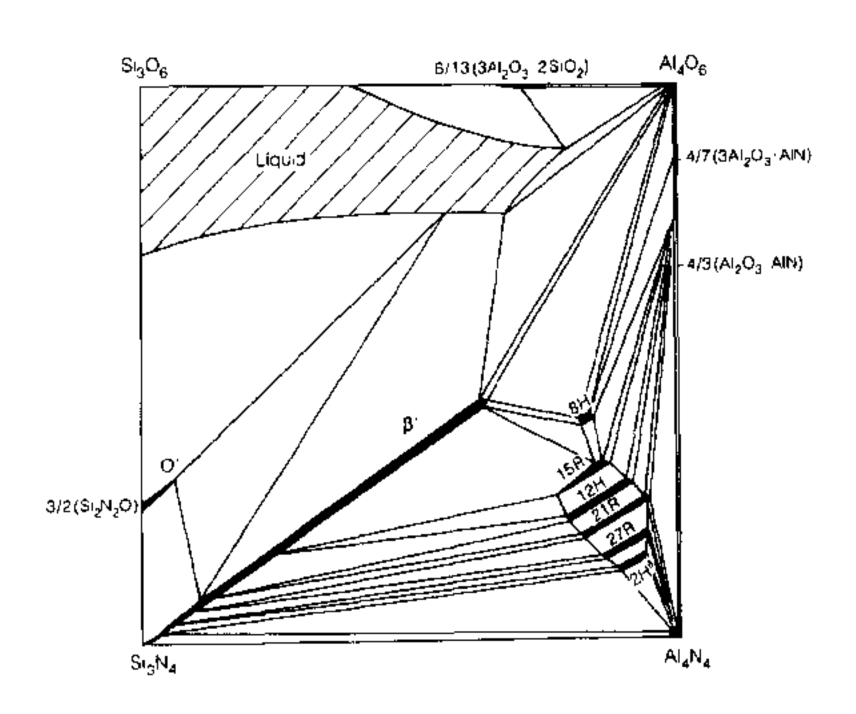


图 3-23　Si-Al-O-N 系统在 1800℃时的状态图(摘自 Jack,1986)

代表三元氧化物系统,前面的代表氮化物系统。所有的组分都是以当量表示,即棱柱体中任何一点都代表 12 个正价和 12 个负价。如图 3-24 所示,任意一点 P 离前方三角形平面的距离 x 代表氧的当量浓度,而 y 代表氮的当量浓度。当量浓度与原子浓度的关系为:$y/(x+y)=3[N]/(2[O]+3[N])$,[O]和[N]分别为组分中的氧和氮的原子浓度,棱柱体的每边定为 12 个单位,即 $x+y=12$,垂直面上的刻度每格为二个电价。因此,组分点 P 以电价表示的组分为 $Nd^{6+}Si^{4+}Al^{2+}O^{6.6-}N^{5.4-}$,以原子数表示的组分为$Nd_{2.0}Si_{1.0}Al_{0.67}O_{3.3}N_{1.8}$。

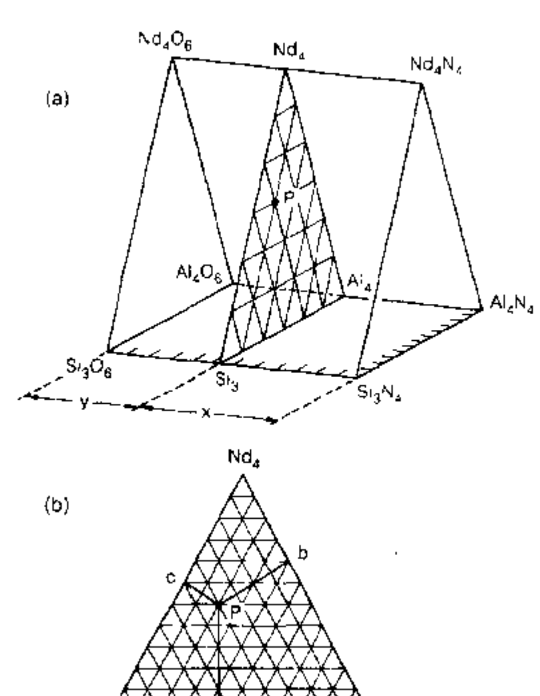


图 3-24　(a) Nd-Si-Al-O-N 系统的 Janecke 棱椎体表示法,(b) N 当量浓度为 $y/(x+y)$的垂直平面

3.4.3　烧结 β'-Sialon

商品 β'-Sialon 的生产一般是将氮化硅粉(+表面的 SiO_2)、AlN-多型体和添加剂如 Y_2O_3为原料进行无压烧结,其 z 值一般为 1。Y_2O_3与相应于 β'-Sialon 组分的氮化物和氧化物形成的液相,与在同等条件下和氮化硅以及它表面 SiO_2形成的液相比较,前者的液相体积大、粘度低。β'-Sialon 的烧结仍属溶解-沉淀机理(Lewis 等,1977),能用 Kingery

模型来解释其动力学(Hampshire 和 Jack,1981),但在烧结过程中部分液相的形成是瞬时的,当致密化完成后能被接纳进氮化硅结构中。在这种情况下,残余玻璃相含量减少,性能将有所改善。

β′-Sialon 陶瓷在 1350℃热处理时,β′和晶界玻璃相反应形成组分略有差异的β′和钇铝石榴石 $Y_3Al_5O_{12}$。这种材料具有很好的抗蠕变性,也是至今强度最高的 Sialon 陶瓷。若在 1050℃热处理,就产生另一种晶相 Y_2SiAlO_5N,这表明相关系随温度而变化,某些相在某一温度范围内属亚稳态(Jack,1986)。因此,对 1000—1800℃范围内的相关系研究十分必要。通过改变粉料组分和热处理条件,能将晶界结晶相或玻璃相的含量加以控制,从而有可能依据使用要求对力学性能进行剪裁。目前这类陶瓷正在走向产业化,主要用作切削刀具的刀尖,对于用作发动机部件也正在评估之中。

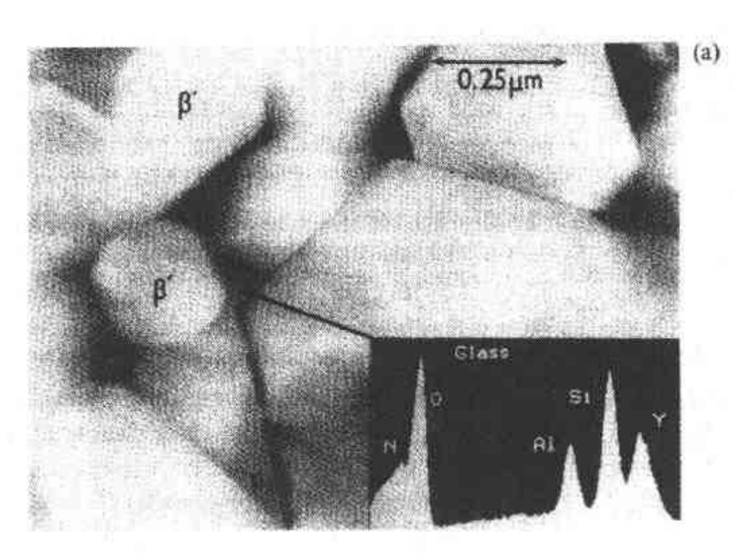
• p. 152 •

3.4.4 β′-Sialon 陶瓷的性能

烧结 Sialon 有两类显微结构(见图 3-25):(1)β′-Sialon 颗粒和玻璃;(2)β′-Sialon 颗粒和结晶的 YAG(Jack,1986;Lewis 等,1987)。第一类 Sialon 的室温强度与 HPSN 相似,但在 1000℃以上由于晶界玻璃相软化使强度下降。第二类 Sialon 的室温强度较低,但能保持到较高温度(500MPa 在 1400℃)。

• p. 153 •

含晶界玻璃相的氮化硅陶瓷,在接近玻璃软化点时断裂韧性会突然升高。这一特性与在原始裂缝尖端蠕变空穴中产生的亚临界裂缝生长(SCG)有关。K_{IC}的提高可归因于由塑性变形引起的能量吸收,这种塑性变形是由桥连裂缝表面的玻璃产生粘滞流动所引起。在第二类含结晶的 YAG 的 Sialon 中,在快速断裂之前即使在 1450℃以上惰性气氛中,也没有发现存在亚临界裂缝生长区(Lewis 等,



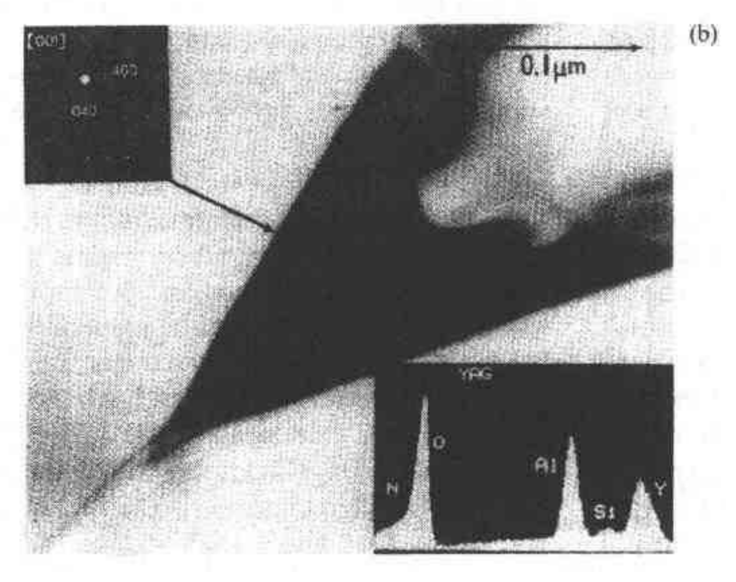


图 3-25 两类β′-Sialon 的透射电镜照片和晶界相的 EDS 分析结果:(a) 第一类为β′+玻璃;(b)第二类为β′+YAG(摘自 Lewis 等,1986a)

1986a)，但是在第一类 Sialon 中这种亚临界裂缝生长区在很低的温度就引起性能衰退。含玻璃相的烧结氮化硅也属这种情况。

蠕变主要受玻璃晶界滑移所控制。除了玻璃相的体积，它的粘度对蠕变也极为重要。与烧结氮化硅中出现的玻璃，如 Mg-Si-O-N 相比较，Y-Si-Al-O-N 系统既具有中等的液相温度，又有较高的玻璃粘度和玻璃形成温度，因此，Y-Si-Al-O-N 组分具有极为优越的高温性能。一种能在 1300℃以上长期受力高于 400MPa 的这类材料已被制成(Lewis 等，1986a)。这种性能的获得是通过仔细地优化烧成工艺以及其后的晶化热处理工艺。这种热处理消除了蠕变空穴，使在高应力下的蠕变速度下降。

3.4.5 α′-Sialon

3.4.5.1 引言

Jack 和 Wilson(1972)首先报道氮硅化锂 $LiSi_2N_3$和氧化铝反应能得到具 α-Si_3N_4结构的物相，其中有一个样品的晶胞体积($a=7.822$Å；$c=5.677$Å)比 α-Si_3N_4的约大 3%。以后(Jama 等 1975)的工作表明：以铝酸锂 $LiAlO_2$和不同比例的 Si_3N_4反应生成的 Li-α′-Sialon，其晶胞常数有一定的变化。但是，在他们的实验中其它物相如 β′-Sialon 和锂霞石经常出现，从未获得 α′-Siaon 含量超过 30%的试样。

Masaki 等(1975)在硅粉中加入 AlN 和 Al_2O_3等添加剂一起氮化时，也观察到 α-Sialon。同时，在 Mg-Si-Al-O-N 系统(Jack，1976)和 Y-Si-Al-O-N 系统(Mitomo，1977a)中发现 α′-Sialon 作为第二相存在于 β′-Sialon 中。具有 α-氮化硅晶胞 $Si_{12}N_{16}$的纯 α′-Sialon 首先由 Hampshire 等(1978)从 Si_3N_4-AlN-M_xO_y组分中制得，这里 M 代表 Li、Ca 或 Y。

3.4.5.2 α′-Sialon 的结构

α′-Sialon 的结构是基于 α-$Si_{12}N_{16}$的晶胞，故属六方晶系(见 3.3.2.1 节)。如图 3-4 所示，α-Si_3N_4结构中的 Si-N 层是按 ABCDABCD 次序堆积，因此在⅓，⅔，⅜和⅔，⅓，⅞处存有二个封闭的孔洞。在 α′-Sialon 中部分的 Si^{4+}被 Al^{3+}取代，其电荷平衡是通过在两个填隙位置中引入其它的金属离子，如 Li^+，Ca^{2+}，Y^{3+}或稀土离子(Hampshire 等，1978)。这种结构的形成类似于填隙的石英衍生物，即在结构中由 Al^{3+}取代 Si^{4+}，在填隙位置上引入 Li^+或 Mg^{2+}以平衡电荷。在石英中 β-锂霞石与 β-石英形成一系列的固溶体，其组分从[Si_2O_4]到 Li[$SiAlO_4$]。

• p. 154 •

Hampshire 等(1978)比较了 α 和 α′的 X 衍射图谱，发现某些衍射峰的强度有一定的差别，这是由于在 α′-Sialon 中存有填隙的阳离子。

对组分接近 $CaSi_9Al_3ON_{15}$的 α′-Sialon 进行了完整的结构测定，结果表明在两个空洞中每个位置平均含 0.5 个 Ca 原子。Izumi 等(1982)对 Y-α′-Sialon 进行了 Reitveld 的结构精化，其结果证实了以前的假设，并指出 Y 在空洞位子中有 7 个最相邻的氮或氧原子，Y—N(或 O)键的长度在 2.35—2.68Å之间。以后，Jack(1983)和 Izumi 等(1984)对 Ca-α′-Sialon 也作了结构精化，肯定了 Ca 也有类似的 7 配位，Ca—N 键的平均长度为 2.53Å。

Hampshire 等(1978)给 α′-Sialon 的单位晶胞组分提出了通式：

$$MXSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n} \quad (3\text{-}25)$$

由于每个晶胞中只有两个填隙位置，故 $x \leqslant 2$。

m 和 n 这两个因子表明结构中取代的程度。在结构中，m(Si—N)键被 m(Al—N)键所取代；n(Si—N)键被 n(Al—O)键取代，其电价的差异通过阳离子进入两个填隙位置得以补偿。Hampshire 等(1978)将实测的晶胞常数与组分因子 m 和 n 建立了一个关系式。但是，Redington 等(1991)对已经发表的文献数据作了比较，指出 Hampshire 提出的关系式其精确性较差。他们提出晶胞常数与组分因子 m、改性离子 M 的半径都有关系，可是没有对离子半径如何影响晶胞常数作出解释。

3.4.5.3 α′-Sialon 陶瓷的制备

α′-Sialon 是由氮化硅、氮化铝和含改性阳离子 M 的氧化物(如 Y_2O_3，CaO 等)反应而生成。粉料经混料石通过适当的工艺成型为素坯，与氮化硅、β-Sialon 相似通过液相烧结才能致密化。Slasor 和 Thompson(1986)对获得致密的、单相 Y-α′-Sialon 的困难程度作了讨论。由于α′的组分较富氮，能产生致密化所需的液相量太少，而且液相的粘度又高，这些给致密化带来了困难。在烧结过程中，一旦当 α′-Sialon 通过化学反应形成时，液相量就开始减少，从理论上讲，一直到 α′固溶体完全形成为止。但是，在实际中，在烧结以后总剩有一些未反应的物质和残留的玻璃相。Cao(1991)提出由 Si_3N_4，AlN 和 Y_2O_3反应生成 α′-Sialon 时，α′的形成过程与液相的量和组分无关，是一个反应控制的过程。若加入过量的氧化物，能生成较多的液相有助于致密化，但结果会留下有害高温力学性能的玻璃晶界相。为了达到完全致密，也同样可以使用气压烧结。α′-Sialon 的抗氧化性也取决于晶界玻璃相含量。

• p. 155 •

3.4.6 α′/β′-Sialon 陶瓷

α′-Sialon 和 β′-Sialon 之间的相关系示于图 3-26。β′-Sialion 位于组分为 $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$，$0 \leqslant z \leqslant 4.2$ 的直线上。Y-α′-Sialon 位于 Si_3N_4-YN • 3AlN-4/3(AlN • Al_2O_3)平面，它具有二维的组分区。α′和 β′这两个物相在化学上是相共存的，可以以适当的氮化物和氧化物为原料通过无压烧结一次烧成，

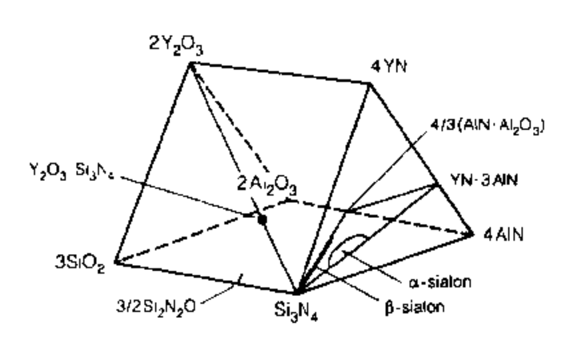


图 3-26 Y-Si-Al-O-N 系统的 Janecke 棱柱体表示法，图中指出 α′和 β′-Sialon 的位置(摘自 Ekstrom，1989)

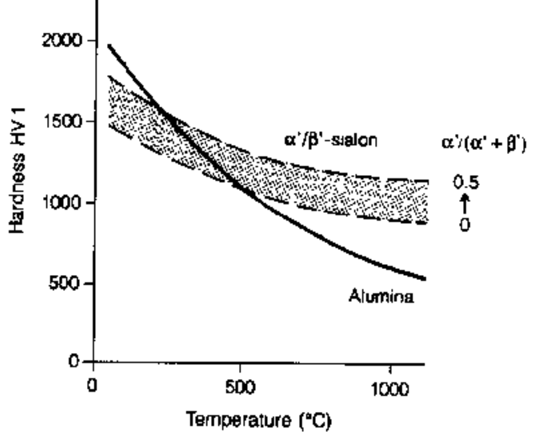


图 3-27 在 α′/β′-Sialon 中 α′的含量对高温硬度(维氏)的影响(摘自 Ekstrom 和 Ingelstrom，1986)

烧结温度为1825℃。α′和β′的形成速度不同，故可通过组分、升温速度、保温时间的变化来获得所需要的显微结构。

将α′/β′-sialon用作金属切削时，材料的强度和硬度必须要能保持到高温。与HPSN的硬度(1600—1800)和无压烧结氮化硅的硬度(1350—1600)相比，无压烧结α′/β′-Sialon具有更高的硬度，可达1800。α′的存在使硬度提高，且一直能保持到高温，如图3-27所示。显然，在1000℃时比氧化铝陶瓷具有更高的硬度。

3.5 氧氮化硅

3.5.1 引言

氧氮化硅(Si_2N_2O)是SiO_2-Si_3N_4系统中仅有的一个化合物。Schumb和Lefever(1954)首先报道了此化合物，也较为正确地测定了它的组分。Forgeng和Decker(1958)提出，他们将硅粉在高氧分压下氮化所得的产物具有Si_2N_2O的组分。Idrestedt和Brosset(1964)由硅粉和石英在1450℃氮气中反应获得了氧氮化硅，并肯定其组分为Si_2N_2O。作为工程陶瓷材料，氧氮化硅没有像氮化硅那样受到重视，但由于它具有优良的抗热震性(Boch和Glandus，1979)和抗氧化性(Billy等，1981)，因此其仍具有很大的潜力。氧氮化硅的力学性能差于氮化硅。

· p. 156 ·

3.5.2 氧氮化硅结构

氧氮化硅属正交晶系，其晶胞常数如下：

a(Å)	b(Å)	c(Å)	参考文献
5.498	8.877	4.853	Forgeng和Decker(1958)
8.843	5.473	4.835	Idrested和Brosset(1964)

单位晶胞含4个分子即$Si_8N_8O_4$，其结构由SiN_3O四面体互相连接而成，也可看成平行的Si-N原子层被Si-O-Si键所连接。

氧氮化硅和氮硅化锂$LiSi_2N_3$结构类似，它们之间能互溶，其固溶范围如下：

$$LiSi_2N_3 \leftarrow Li_{1-x}Si_2N_{3-x}O_x \rightarrow [\,]Si_2N_2O \quad (3\text{-}26)$$

Jack(1986)提出Li位于平行的Si-N层之间，故这类陶瓷可能具有快离子迁移的通道，能开发为固体电解质

3.5.3 氧氮化硅陶瓷的烧结和性能

氧氮化硅(显微照片见图3-28)是由氧化硅和氮化硅按下式反应而生成：

$$SiO_2 + Si_3N_4 \rightarrow 2Si_2N_2O \quad (3\text{-}27)$$

在存有液相的条件下，反应能加速，因此也需要加入氧化物添加剂。在烧结过程中，反应物先溶于液相中，然后通过扩散使气孔率降低；与Sialon的反应和烧结类似，Si_2N_2O从液相中析出(见3.4.3节)。

Billy等(1981)添加5wt%MgO用热压法制得了氧氮化硅，其晶界相为Mg-Si-O-N玻

璃。尽管如此，它的抗氧化性仍优于氮化硅。

其后，Ohashi 等(1988)在氧化硅和氮化硅中加入各种稀土氧化物经 1750℃热压制得氧氮化硅，并研究了这类 Si_2N_2O 的高温强度。通过优化添加剂的种类和含量以及热压条件，氧氮化硅的强度可达到 600MPa，且能保持到 1400℃。

• p. 157 •

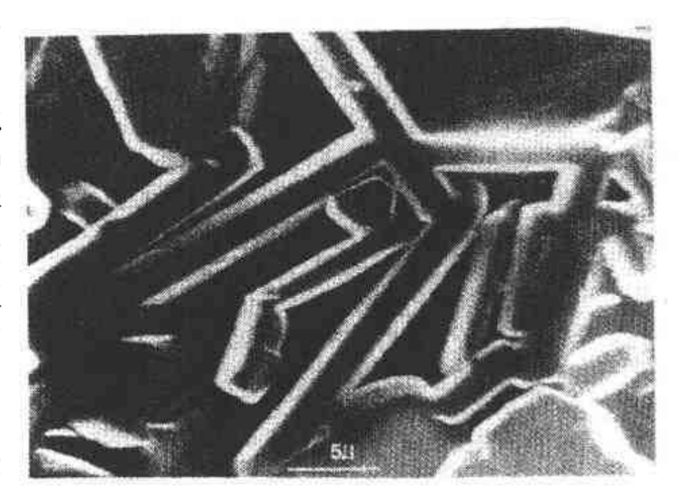


图 3-28 热压氧氮化硅的扫描电镜照片
(摘自 Siddiqi 等，1986)

近期 Ohashi 等(1991)的工作表明：以氧化铈作添加剂有其特殊性。在热压初期就生成 Ce-Si-O-N 液相，通过液相使化学反应发生形成氧氮化硅。在 Si_2N_2O 生成反应进行时，晶界相中的 Ce_2O_3 : SiO_2的 mol 比增加。最初晶界相是无定形的，但随保温时间增加，氧氮化硅反应完成后，晶界相成为 Ce-N-磷灰石，$Ce_5(SiO_4)_3N$-$Ce_{4.67}(SiO_4)_3O$。含无定形晶界相的氧氮化硅，其高温强度反而增高，从 1000℃时的 600MPa 增高到 1400℃的 650MPa；而含磷灰石的材料，则从 1000℃的 600MPa 下降到 1200℃时的 200MPa。

抗折强度与温度的关系主要受晶界相的热性能和力学性能的影响，也受环境影响。对无定形的晶界相，当温度高于 1000℃时，由于玻璃软化使应力释放，裂缝钝化导致裂缝尖端愈合(氧化也有助于这种愈合)。但是，N-磷灰石是不稳定相，易分解成无定形相。这种分解，以及富集了析晶后留下的高浓度杂质的残余玻璃膜的软化，都是导致高温强度下降的原因。

3.5.4 O′-Sialon 陶瓷

Trigg 和 Jack(1984)指出约 0.8mol%的氧化铝能固溶进氧氮化硅形成 O′-Sialon 固溶体，它的组成范围如图 3-23 所示。

适当的烧结添加剂如 Y_2O_3加入 $Si_3N_4/SiO_2/Al_2O_3$的混合物中，在 1600－1800℃反应能形成比纯氧氮化硅组分多得多的液相。因此，无压烧结 O′-Sialon 有可能达到接近理论密度，在烧结过程中液相的组分又能固溶进 O′-Sialon，使晶界上只留下少量的玻璃相。残留下来的玻璃相又能通过适当的热处理晶化为 $Y_2Si_2O_7$。

这些陶瓷材料的抗折强度在 400MPa 以上，热膨胀系数低($\alpha=2.9\times10^{-6}K^{-1}$)，具有良好的抗热震性。

3.5.5 O′-β′-Sialon

图 3-23 指出在 Si-Al-O-N 系统中存在 O′-β′的两相区，β′的边界值为 $z=0.8$。Sun 等(1986)以 Y_2O_3为添加剂制备了位于这两相区中的组分，烧结温度为 1600－1800℃。在 1600℃以上反应通过 Y-Si-Al-O-N 液相迅速进行产生 O′。这时尚有部分 α-Si_3N_4未溶解。

当温度升高时，α-Si_3N_4继续溶解，β'-Sialon 从组分不断在变化的液相中沉淀出来。在较低温度时，液相富氧析出富氧的物相(O')；高温时液相变得富氮故析出更为富氮的 β'相。由于两相析出的温度不同，故可通过中间阶段的热处理调节显微结构。退火处理能使晶界玻璃相晶化为 $Y_2Si_2O_7$和 YAG。这种在 β'基体中含有高长径比 O'的显微结构应产生较好的力学性能，但目前这种新的 Sialon 陶瓷的潜力还正在评估之中。

· p. 158 ·

3.6 氧氮玻璃和微晶玻璃陶瓷

3.6.1 引言

玻璃的易成型性，加之有可能制得含高熔点氧氮化物晶相的玻璃陶瓷，以及在氮化硅基陶瓷中又含有氧氮玻璃晶界相，这些因素使许多研究者对氧氮玻璃的形成和性能发生了兴趣。最早有报道表明在氧化物玻璃中含有少量氮能增加其软化温度、粘度和抗晶化性。

为了对 M-Si-Al-O-N 系统的相平衡作更为广泛的研究，以及了解玻璃相对氮化硅基陶瓷(包括 Sialon 和氧氮化硅)力学性能的影响，某些玻璃的晶化问题已被研究。

3.6.2 氮在玻璃中的溶解度

Mulfinger(1966)是首批研究氮在玻璃中溶解度的人员之一，他发现在玻璃熔体中通入氮气后，其物理溶解度极低。但是，在 1400℃通氨 5h 后，氮的化学溶解度可达物理溶解度的 10^5 倍。用此方法有 0.33wt%氮可以溶入钠-钙-硅玻璃。Mulfinger 提出氧被氮取代后必然引起非金属原子平均配位数的提高，配位数的提高使玻璃网络变得更为坚固，其网络如下所示：

$$-\mathrm{Si}-\mathrm{O}-\mathrm{Si}\rightarrow-\mathrm{Si}-\underset{\substack{|\\ -\mathrm{Si}-}}{\mathrm{N}}-\mathrm{Si}- \qquad (3\text{-}28)$$

Elmer 和 Nordberg(1967)观察到用电解可以使某些玻璃晶化。但是，在含氮玻璃中，这种电解诱导晶化受阻，他们认为这是由于在玻璃结构中存在(=NH)和(=N^-)基团使玻璃粘度增高。这是最早观察到的氮进入玻璃结构后引起的某些物理性能的改善。在上述实验中，用氨作氮化剂所得的氮含量为 3wt%，为 Mulfinger 报道的 10 倍。

Davies 和 Meherali(1971)提出氮在玻璃体中的溶解是化学溶解而不是物理溶解，且发现要增加氮的溶解度必须严格采用还原气氛。他们还发现氮的溶解度随玻璃碱性增加而增加，这表明参与溶解反应的氧是桥氧而不是非桥氧。

Dancy 和 Janssen(1976)研究了氮在 CaO-SiO_2-Al_2O_3玻璃中的溶解度。他们比较了溶解氮的物理和化学这两种方法后发现：在一个大气的氮压下经 24h，氮的平衡溶解度为 0.25wt%－2.5wt%；当加入 Si_3N_4后仍在一个大气氮压下，氮很快就溶入玻璃其含量高达 4wt%。

· p. 159 ·

3.6.3 Sialon 玻璃

Jack(1976)发现硅酸盐玻璃的结构单元(SiO_4四面体)和氮化硅的结构单元(SiN_4四面

体)十分接近,而且 Si—N 键、Si—O 键和 Al—O 键的键长也十分相近,因此提出氮能进入硅酸盐和硅酸铝玻璃的网络。

Jack(1977)制备了一系列的氧氮玻璃,所得的氮含量高达 10at%,这些系统为:Si_3N_4-Al_2O_3-SiO_2;Si_3N_4-MgO-SiO_2和 AlN-Y_2O_3-SiO_2。但他们并没报道氮溶入玻璃后引起的物理性能的变化。此后,Drew 等(1981,1983,1984)对氮玻璃的形成、性能,以及氮含量对玻璃性能的影响作了大量的研究,所涉及的系统有 M-Si-O-N 和 M-Si-Al-O-N,M=Y,Mg,Ca,Al 和 Nd。

Shillito 等(1978)和 Loehman(1979,1980)都是首批报道玻璃中氮含量与物理性能关系的研究者。Shillito 等报道 Y-Si-Al-O-N 玻璃的 Knoop 硬度随氮含量增加呈线性增高。Loehman 对此系统的氮含量与性能的关系作了更为详细的研究,他在上述系统中制得了含氮量高达 7at%的玻璃。随氮含量的增加,玻璃转变温度(T_g)、显微硬度和断裂韧性都增高,而热膨胀系数降低。Loehman 从红外光谱分析中得知:在玻璃网络中 N 与 Si 的结合是化学结合,故氮取代氧以后网络变得更为紧密和高度互联的结构。虽然这些结果都表明氮溶入玻璃后性能得到改进,但性能的变化不能全归因于氮的溶解,因为改性阳离子的场强、极性、尺寸和配位情况都能影响玻璃粘度的变化。因此,对于具有恒定的 N:O 比的玻璃,Al 或 M 的浓度变化都可引起粘度、Tg 和硬度的变化,但是对这些变化至今仍很难作出解释。

Drew 等(1981,1983)对 M-Si-O-N 和 M-Si-Al-O-N 系统的含氮玻璃作了广泛、系统的研究。他制备了具有恒定阳离子比、不同的 N:O 比的玻璃,这样可对不同的 M-Si-Al-O-N 系统作直接比较,也能测得每个系统中 N 取代 O 后对性能的影响。

• p. 160 •

Drew 等(1981,1983)和 Hampshire 等(1985)都采用 Janecke 棱柱体表示 M-Si-Al-O-N 系统中玻璃形成区的范围。氧化物玻璃范围也示于棱柱体的氧化物面上,这样可清楚地观察到当氮取代氧后玻璃区如何向 M-Si-Al-O-N 棱柱体中延伸。图 3-29 和图 3-30 分别表示了在 Mg-和 Y-Si-Al-O-N 系统中玻璃形成区的三维图像。在这以前,Jack(1977)和 Loehman(1979)对这些系统也作了研究,但未完成对整个玻璃形成区的测定。从图 3-29

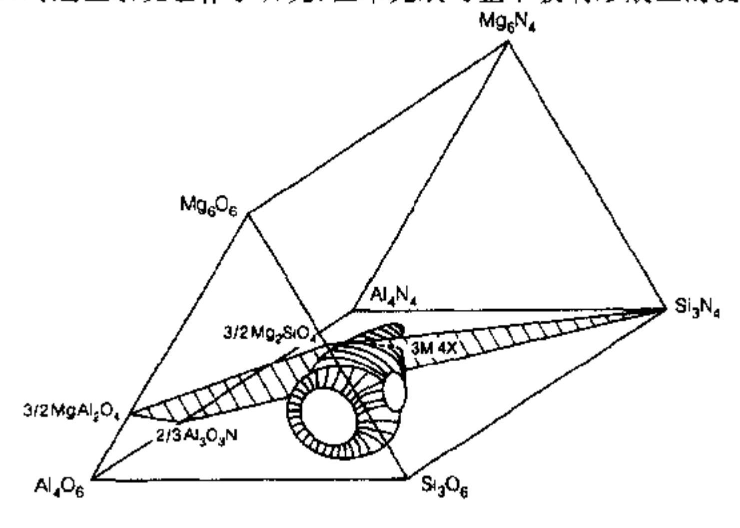


图 3-29 在 Mg-Sialon Janecke 棱柱体中玻璃形成区的表示

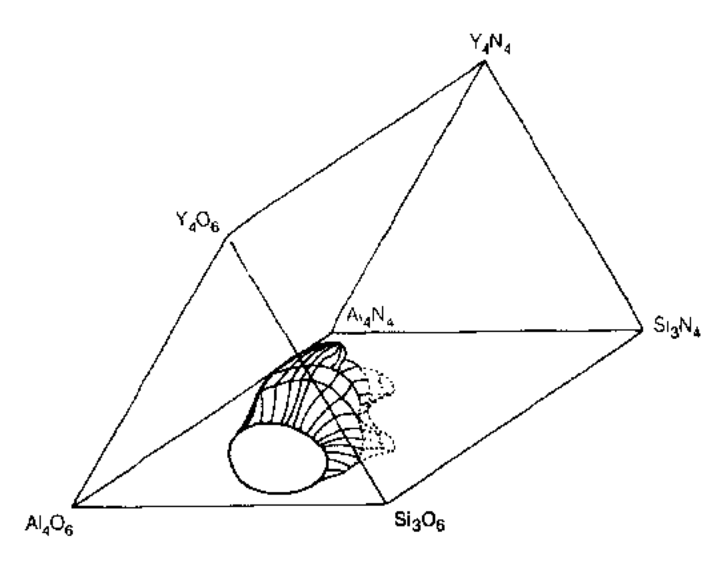


图 3-30 在 Y-sialon 棱柱体中玻璃形成区的表示

中可看出：在 Mg-Si-Al-O-N 系统中玻璃形成区一旦脱离氧化物平面就随氧被氮取代而膨胀，膨胀趋势一直延伸到 10eq%的氮含量，此后开始收缩且略为移向更富 Mg 的组分。这说明 MgO 在氧氮玻璃中似乎是玻璃网络的成网体，而不是像在氧化物系统中的网络的调节体。在 Y-Si-Al-O-N 系统（图 3-30）中，与前者相比玻璃形成区从氧化物到 10eq%N 含量之间的膨胀较小，但最高氮含量较高可达 17eq%—25eq%。Drew 等(1981)发现在所有具有恒定阳离子比的 Mg-，Ca-，Y-和 Nd-sialon 玻璃中，氮的引入使粘度、Tg、反析晶性、折光率、介电常数和交流电导都有所增高。在相应的 M-Si-O-N 系统中玻璃形成区域则很小，这说明 Al_2O_3在扩展玻璃形成区上的能力。

· p. 161 ·

3.6.4 氧氮玻璃结构中的氮配位

氧被氮取代后使玻璃性能得到改进的原因通常归因于 2-配位的氧被 3-配位的氮取代。因此，性能的提高被看作是由于 3-配位的氮加强了硅酸盐网络的交联。

Loehman(1979)，Schrimp 和 Frischat(1983)所测得的红外光谱数据只指出在结构中存有 Si—N 键。Brow 和 Pantano(1984)用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和 X 光电子能谱(XPS)对氮在氧氮玻璃中的配位数作了更为广泛的研究，直接证明 Si—N 键的形成和 3-配位氮基团(像氮化物)的存在。氮存在于结构网络中的结论是基于在氮玻璃中 Si-O-Si 拉伸峰的位置偏向 Si-N 峰。如果氮是存在于玻璃内析出的 Si_3N_4中，则 Si-O-Si 峰的位置不可能位移。Rand 和 Roberts(1973)在氮化后的硅薄膜中也观察到 Si-O-Si 拉伸振动向低波长移动。Brow 和 Pantano 从 XPS 研究中发现氮存在的形式不限于一种，他们认为非桥氮也有可能存在，如下所示：

$$= Si - N^- - Si = \qquad (3\text{-}29)$$

$$= Si - N^{2-} \qquad (3\text{-}30)$$

他们对 XPS 的这种解释是基于氮玻璃与硅酸盐有类似性，而后者含桥氧和非桥氧两种形式。非桥离子上的电荷可通过附近的填隙金属离子补偿。因此，当还不能毫无怀疑地证明氮在氧氮玻璃中处于 3-配位状态时，所有的证据表明的只是可以接受的调和解释。到目前为止，还没有一种理论提出氮是以其它形式存在。

3.6.5 氧氮玻璃的成核和晶化

有关每种 M-Sialon 玻璃的报道都指出氮的溶解导致玻璃物理性能的变化。这些玻璃

形成后经适当的热处理能产生很小的晶核，晶体就在这些晶核上生长。这就是微晶玻璃的形成过程。微晶玻璃比其母体玻璃具有较好的性能。利用适当的热处理，微晶玻璃的性能可依据需要而加以剪裁。许多玻璃需要加入成核剂才能促使结晶，但氧氮玻璃通常是自成核的。

· p. 162 ·

Abromovici 和 Ish-Shalom(1985)对 SiO_2-Al_2O_3-MgO 和有关的玻璃形成系统研究了氮对成核和结晶的影响。在 SiO_2 Al_2O_3-Li_2O 系统中，他们发现氮的存在对析晶后的相组成影响甚微。在 SiO_2-Al_2O_3-MgO 系统中，在加有 TiO_2 作成核剂时，氮能使更快更细地结晶。由此他们提出：氮能促使成核，在有些情况下能加速结晶，但对此未作出任何解释。通常认为氮起阻碍结晶的作用，因为它使玻璃粘度增高。对他们的实验结果作更可能的解释是：氮的确是阻碍了大晶粒的生长，但在某些情况下氮能促使大量的小晶粒的生长而加以弥补，这是因为小晶粒生长只需要较少的物质迁移。

在热处理时玻璃中析出的结晶相及结晶程度将决定这种材料的性能，而结晶相的形成则取决于母体玻璃的组分和热处理过程。

Ahn 和 Thomas(1982)对晶化后的 Y-Sialon 玻璃作了初步的研究。只有当玻璃中成核剂 ZrO_2 的含量增加到 5wt%时，才能观察到有显著的析晶，主要的析晶物是 $Y_2Si_2O_7$。Winder 和 Lewis(1985)对此系统作了进一步的研究。他们报道：低的 N：O 比有利于二硅酸钇($Y_2Si_2O_7$)的形成，随 N：O 比的提高引起的玻璃粘度增加将抑制 $Y_2Si_2O_7$ 的结晶，但有利于在较高温度下形成钇铝石榴石($Y_3Al_5O_{12}$)。

Lewis 和 Leng-Ward(1985)对 Y-Sialon 玻璃的晶化作了更为广泛的研究。在 1250℃热处理时，这种氧化物玻璃能完全晶化为二硅酸钇、莫来石和氧化铝。但当氮含量增加时，二硅酸钇也是逐渐被钇铝石榴石取代，而氮主要存在于 Si_2N_2O 中。氮玻璃在 1100℃热处理时，能部分析晶形成一些与氮硅灰石有关的过渡相。

Lewis 等(1986b)对 Mg-Sialon 系统的析晶也作了进一步的研究，且发现主要晶相为镁橄榄石。他们对那些次晶相也作了鉴定，其中有含镁的 β'-Sialon，此相被定义为 β''，是首先由 Drew 等(1981)报道的。在较高温度热处理时，β''被具 Mg-Si-Al-O-N 组分的透锂长石所取代。

Morrissey 等(1990)和 Lonergan 等(1991)对 Nd-Si-Al-O-N 和 Mg-Nd-Si-O-N 系统进行两阶段的热处理。图 3-31 为母体玻璃中析出的磷灰石的显微结构。

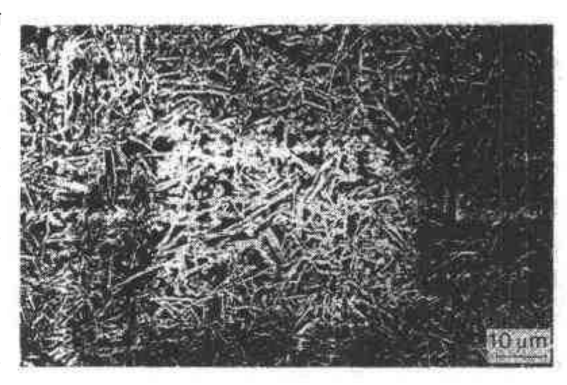


图 3-31　从 Mg-Nd-Si-O-N 玻璃中析出的磷灰石的显微照片

· p. 163 ·

氧氮玻璃和微晶玻璃这一领域对开发更好的材料提供了极大的可能性，但在它们能被完全开发之前，必须对其性能作更为详细的评估。许多研究者已经证实氮在氧化物玻璃中的有利作用，但都还没有对这些微晶玻璃的性能进行详细的测量。通过适当的热处理有可能获得优质的氧氮微晶玻璃，这种可能性使这个领域的前途极为诱人。

3.7 氮化铝

3.7.1 引言

氮化铝具有高的导热性，能使热量快速驱散，故作为绝缘基片和高功率、高速的微电子应用中的包封材料而受开发。在这一领域中，氮化铝比氧化铍便宜，又无毒性。氮化铝的固有热导为 320W·m^{-1}·K^{-1}(Slack，1973)，但至今所能达到的氮化铝陶瓷的热导一直在 50－80W·m^{-1}·K^{-1}之间。从电子工业角度考虑，AlN 不断受到人们的青睐。因此，在改进粉料和工艺方面都有了较大的进展，这导致了 AlN 陶瓷在性能上有很大的改进，且已重新被考虑在热-机械方面的应用。

3.7.2 氮化铝的结构

氮化铝与其它具有金属和非金属原子比为 1∶1 的共价氮化物相似，具纤维锌矿结构(2H)，其氮原子为六方密堆积面铝原子占居½的四面体填隙位置。AlN 的晶胞常数为 a＝3.114Å，c＝4.986Å。

3.7.3 氮化铝的合成

氮化铝最早在 1907 年由 Fichter 用熔融的铝与氮气反应制得，这是合成 AlN 粉末的最简单的方法，其反应如下：

$$2Al + N^2 \rightarrow 2AlN \qquad (3\text{-}31)$$

此反应为高度的放热反应，故必须小心控制工艺以免形成大的熔融铝珠。长时期氮化会使晶粒长大，故需进行球磨，但球磨会引入杂质。

制备氮化铝粉的另一种方法为氧化铝在氮气中的碳热还原反应，如下式所示：

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2AlN + 3CO \qquad (3\text{-}32)$$

过量的碳可通过低温氧化去除(Kuramoto 和 Taniguchi，1986)。

氮化铝还可以从铝化物与氨反应制得，其反应如下：

$$AlCl_3 + NH_3 \rightarrow AlN + 3HCl \qquad (3\text{-}33)$$

由于 HCl 副产品的产生，故产业化对此种方法的兴趣不大。

粉料的纯度、颗粒尺寸、颗粒分布、氧含量和比表面对 AlN 陶瓷的烧结性和性能都有影响。

3.7.4 氮化铝陶瓷的制备和性能

在制备氮化铝陶瓷时也必须加入添加剂如 CaO、Y_2O_3和稀土氧化物，成型方法可用干压或流延成大张的薄片再进行冲压；烧成是在氮气中 1650－1900℃之间进行。热压法主要用来作力学性能评估的试样。

· p. 164 ·

通常在氮化铝粉表面也含有氧，它与添加剂反应形成液相使材料能烧结到接近理论密度(3.26g·cm^{-3})。在加有氧化钇添加剂时，在晶界上形成钇铝石榴石(YAG)。添加剂的作用除了促进烧结外，还能形成第二相(通常为铝酸盐)且能消耗掉氮化铝颗粒表面上

的氧。为了提高 AlN 陶瓷的热导率，第二相应处于三角晶界处或完全被排除。

Russel 等(1991)指出随 Y_2O_3 含量增加热导率显著增高。这是由于在低钇含量(<0.8wt%)时，YAG 形成一层几乎是连续的颗粒晶界相阻碍了氮化铝颗粒之间的传导(热导率为 50－90W・m^{-1}・K^{-1})。当钇含量增加时，YAG 颗粒长大(可达 15μm)，不再为连续晶界相，从而净化了 AlN 颗粒间的接触。当钇含量为 4.2wt%时，热导率可增加到 160W・m^{-1}・K^{-1}。

从显微结构考虑，若第二相能成为孤立相就能明显改进热导率。另一种提高热导的方法是改变添加剂和工艺条件使第二相完全消除。Kuramoto 等(1989)描述了用高纯原料制备半透明氮化铝的过程。他们用铝酸三钙 $3CaO \cdot Al_2O_3(C_3A)$ 为烧结添加剂，烧成温度为 1800℃，这种添加剂的作用也是形成液相促使颗粒重排、溶解-沉淀和颗粒生长。这种材料在升温到烧结温度，就达到致密，其热导率为 90W・m^{-1}・K^{-1}，这时 Ca 是富集在颗粒边界的三角交点上。但是，在 1800℃保温后，材料成为半透明而热导率增加到 175W・m^{-1}・K^{-1}。在保温时由于液相挥发，Ca 含量下降，故使材料成为半透明性。在这种工艺中必须要加 C_3A，目的是去除 AlN 中的氧。AlN 在没有添加剂时热导非常低，因为氧仍保留在 AlN 颗粒中。

Ueno 和 Horiguchi(1989)报道了用碳热氮化过程消除氧化物晶界相的另一种方法。将加有 5wt%Y_2O_3的 AlN 放在碳烧箱中在氮气中经 1900℃烧成，所形成的晶界相 YAG ($Al_5Y_3O_{12}$)或 YAM($Al_2Y_4O_9$)与碳和氮进行如下反应：

$$x\,Al_2O_3 \cdot y\,Y_2O_3 + 3(x+y)C + (x+y)N_2 \rightarrow 2x\,AlN + 2yYN + 3(x+y)CO \tag{3-34}$$

反应过程中显微结构的变化示意在图 3-32。因为上述反应(3-24)发生在表面，故在材料中就形成一个氧的浓度梯度，氧化物通过颗粒边界扩散到表面进行反应形成 YN。这整个过程是由表面反应所控制。表面的 YN 可以在烧结以后用水处理掉。这种 AlN 陶瓷的热导高达 266W・m^{-1}・K^{-1}。

这些半透明 AlN 陶瓷已经产业化，用作各种可控硅的散热片，激光和发光二极管中的离散封装的基片。从氮化铝陶瓷的室温力学性能考虑，它作为高应力使用的材料潜力并不大。Billy 和 Mexmain(1985)对 AlN 陶瓷也作过一些高温(1200℃)性能的研究。AlN 在

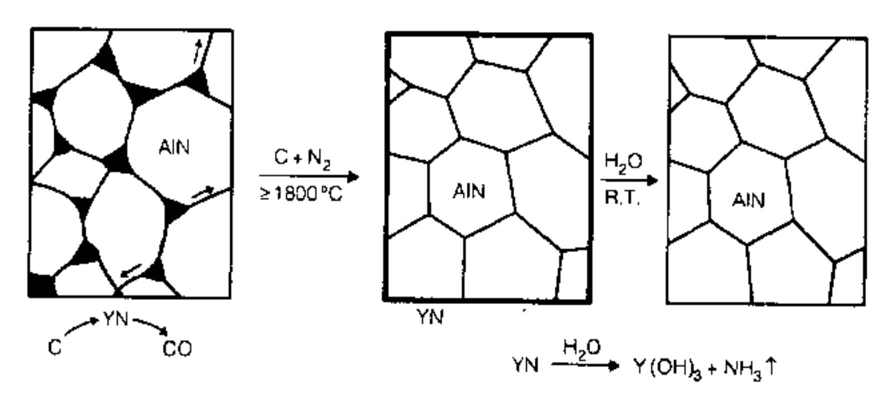


图 3-32 AlN 与相接触的碳进行表面反应的示意图，反应时晶界铝酸钇转变成 YN(摘自 Ueno 和 Horiguchi，1989)

800℃以上的氧化限制了它的应用。

• p.165 •

总之，氮化铝具有两大优点：它能被制成具有高热导的陶瓷及半透明陶瓷。

3.8 氧氮化铝陶瓷

3.8.1 引言

氧氮化铝尖晶石（AlON）是一种新型陶瓷，它能被制成完全致密的透明材料，能代替半透明氧化铝在红外和可见光范围用作透光材料。

Yamaguchi 和 Yanagida（1959）曾报道有一种尖晶石立方形的 Al_2O_3能稳定在 1000℃以上，他们认为这是由于氮固溶后引起的结果。Michel 等（1966）和 Collongues 等（1967）对尖晶石型的氧氮化铝作了进一步的研究。对这类材料作深入研究的主要动力是为发展 Sialon 陶瓷。Sialon 陶瓷使人们对 Si-Al-O-N 系统和 Al_2O_3-AlN 子系统的相平衡研究十分感兴趣。

3.8.2 AlON 的结构

Goursat 等（1981）用中子衍射测定了 AlON 的晶体结构，且肯定它是立方尖晶石具有 Fd3m 的空间群。许多作者提出了它的固溶极限以及氧氮尖晶石结构模型，见表 3-7。氧氮化铝尖晶石的晶胞常数随 N 含量的增加而增大，其范围在 $a=7.938-7.951$ Å（Lejus，1964；McCauley 和 Corbin，1979），它与 γ-Al_2O_3的 $a=7.914$Å 十分接近。

表 3-7 氧氮化铝（AlON）的固溶范围及其尖晶石模型

固溶模型(mol. %AlN)	氧氮化铝尖晶石模型	文献
33—50	$Al_{(2+x)/3}[\,]_{(3-4x)/12}O_{(1-x)}N_x$ $0\leq x\leq 3/4$	Adams 等(1962)
27—40	$Al_{(8+x)/3}[\,]_{(1-x)/3}O_{(4-x)}N_x$	Lejus(1964)
27—40	$Al_{(64+x)/3}[\,]_{(8-x)/3}O_{(32-x)}N_x$ $0\leq x\leq 8$	McCauley (1978)

3.8.3 Al-O-N 系统的相平衡

Corbin（1989）列出了 13 种不同的氧氮化铝物相。γ-AlON（$Al_{23}O_{27}N_5$）和 φ′-AlON（$Al_{22}O_{30}N_2$）属尖晶石型（McCauley，1978）。许多研究者观察到 δ-AlON 尖晶石（Long 和 Foster，1961；Adams 等，1962；Lejus，1964；Gauckler 和 Petzow，1977；Goursat 等，1981）。Goursat 等发现 ν′-AlON 尖晶石是 AlON 的氧化产物。此外，φ-AlON 被测定是单斜相（Michel，1972）。具有纤维锌矿的氮化铝多型体，其组分范围都是从 Si-Al-O-N 系统向Al_2O_3-AlN两元系统延伸。这些物相主要有 12H（$Al_6O_3N_4$）、21R（$Al_7O_3N_5$）、16H（$Al_8O_3N_6$）和 27R（$Al_9O_3N_7$）。此外，仅限于在 Al_2O_3-AlN 系统中还存有 20H（$Al_{10}O_3N_8$）和 32H（$Al_{16}O_3N_{14}$）两种多型体。

McCauley 和 Carbin（1979）建立了 Al_2O_3-AlN 的相图，并且还进行了广泛的显微结构分析。

3.8.4 AlON 陶瓷的制备

用热压和无压烧结都能制得透明 AlON。要达到透明性必须不含气孔或第二相。McCauley 和 Carbin(1979)用反应和烧结这一过程使 AlN 和 Al_2O_3的混合物在 2025℃氮气中转变为 AlON。Hartnett 和 Gentilman(1984)使用二步法工艺制备，即首先通过 Al_2O_3和碳在氮气中反应成 AlON，或用 Al_2O_3和 AlN 反应制得 AlON 粉料，接着与稀土氧化物(Y_2O_3、La_2O_3等)添加剂混合，经 1930℃保温 24 到 48h 烧成(Gentilman 等，1985)。

Ado 等(1985)提出烧结是通过体积扩散机理。Kim 和 Richards(1985)报道在 1300—1500℃时 AlON 有离子导电性，这也证明了 AlON 中发生大量的离子扩散。Maguier 等(1987)对 AlON 液相烧结机理作了解释，即先形成瞬时液相，然后液相进入 AlON 的结构形成完全致密没有第二相的材料，也就是晶界“干净”的陶瓷。

3.8.5 AlON 陶瓷的性能

AlON 陶瓷的性能列于表 3-8。它的光学和介电性能使其有可能成为电磁波窗口材料。它的热导率比 AlN 低得多，故不适宜像 AlN 那样在微电子工业上应用。它的热膨胀系数与 Al_2O_3差不多，但热震性较差(Quinn 等，1984)。

· p. 166 ·

表 3-8 AlON 陶瓷的某些性能

性能	数值	参考文献
折射率 λ=0.55μm	1.77—1.88	McCauley 和 Corbin (1979)
透红外界限	5.12μm	Hartnett 和 Gentilman (1984)
透紫外界限	0.27μm	Hartnett 和 Gentilman (1984)
介电常数		
20℃，100Hz	8.5	Corbin 和 McCauley (1982)
500℃，100Hz	14.0	
损耗角		
20℃ 100Hz	0.002	Corbin and McCauley (1982)
500℃，100Hz	1.0	
热导率 20℃	10.89 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	Quinn 等(1984)
热膨胀系数，25—1000℃	$7.6\times10^{6}K^{-1}$	Ouinn 等(1984)
弯曲强度		
20℃	306 MPa	Quinn 等(1984)
1000℃	267MPa	Quinn 等(1984)
断裂韧性	2.0—2.9$MPa \cdot m^{1/2}$	Quinn 等(1984)

AlON 的室温抗折强度为 306MPa，这与 AlN 相似，到 1000℃强度下降到 267MPa。此数据取自粗颗粒(25—100μm)材料(Quinn 等，1984)，故其临界裂缝可以是一个大颗粒或残留的气孔。AlON 的断裂韧性十分低，约 2.0—2.9$MPa \cdot m^{1/2}$。

AlON 的抗氧化性优于 AlN(Goursat 等，1981)，在 1200℃以下略为衰减。这种材料在工艺上进一步得以改进有望能将性能大为改善。此种材料有可能代替 α-Al_2O_3应用在那些

同时需要透光性、高强度和高温稳定性的领域。

• p. 167 •

3.9 氮化硼

氮化硼与碳是等电子体，具有两种类似于石墨（六方型，HBN）和金刚石（立方型，CBN）结构。六方氮化硼较软，属片状结构。氮化硼陶瓷可以用热压法制得。热压制得的材料各向异性，因为层的取向是垂直于热压方向（Morrell，1985）。薄壁形的部件，如熔制特殊玻璃的坩埚，可以通过化学气相沉积（CVD）或热解法制备。此法是将氮化硼沉积在一个具适当形状的石墨基体上，沉积后再将石墨除去。热导（和电导）在平行和垂直于基板平面两个方向上相差甚大。

立方 BN 的密度和硬度都很高，它是由六方 BN 经高温和高压制成，其方法类似于金刚石的合成。立方 BN 可用作磨料，其块体材料可用作切割金属的刀具。

3.10 氮化物陶瓷的前景

氮化物陶瓷已经产业化，主要用作车刀、耐磨部件、轴承和密封件。由于前面所述的发展，近 20 年来人们对它在工程上的应用越来越感兴趣，面且这类陶瓷在这一领域应用的面也越来越广泛。其目标是至今仍令陶瓷工艺师们感困惑的制备全陶瓷燃气轮机，但目前尚缺产业化条件可制备出既具有优良性能，又有高可靠性和重复性的，能用作这个目标的氮化物陶瓷。对于用作汽车部件尤其是使用在柴油机上，这类氮化物陶瓷的产业化要容易得多，如陶瓷涡轮机转子和其它部件已经进入生产阶段。

• p. 168 •

对氮化物陶瓷进一步的产业化将依赖于对工艺，显微结构和性能之间关系更为基础的了解。将在一个很长的时间内，对高性能陶瓷都有这种需要。这样才能生产出稳定的、可靠的和便宜的材料可与现有的材料相抗衡。

3.11 致　　谢

作者在编写此文章时得到了 D. O'Reilly，R. Flynn 和 D. O'Sullivan 的帮助，在此表示感谢。

Limerick 大学在氮化物陶瓷研究中得到了欧洲共同体和 EOLAS，the Irish Science and Technology Agency（爱尔兰科学与技术局）的资助。

3.12 参考文献

Abromovici, R., Ish-Shalom, M. (1985), *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24*, 586.

Adams, I., AnCoin, T. R., Wolff, G. A. (1962), *J. Electrochem. Soc. 109*, 1050.

Ahn, C. C., Thomas, G. (1982), *J. Am. Ceram. Soc. 65*, C185.

Atkinson, A., Leatt, P. J., Moulson, A. M., Roberts, E. W. (1974), *J. Mater. Sci. 9*, 981–984.

Atkinson, A., Moulson, A. J., Roberts, E. W. (1976), *J. Am. Ceram. Soc. 59*, 285.

Billy, M., Mexmain, J. (1985), *World Ceram. 2*, 91–95.

Billy, M., Boch, P., Dumazeau, C., Glandus, J. C., Goursat, P. (1981), *Ceram. Int. 7*, 13–18.

Boch, P., Glandus, J. C. (1979), *J. Mater. Sci. 14*, 379–385.

Bowen, L. J., Weston, R. J., Carruthers, T. G., Brook, R. J. (1978a), *J. Mater. Sci. 13*, 341–350.

Bowen, L. J., Carruthers, T. G., Brook, R. J. (1978b), *J. Am. Ceram. Soc. 61*, 335–339.

Boyer, S. M., Moulson, A. J. (1978), *J. Mater. Sci. 13*, 1637–1646.

Brook, R. J., Carruthers, T. G., Bowen, L. J., Weston, R. J. (1977), in: *Nitrogen Ceramics:* Riley, F. L. (Ed.). Leyden, The Netherlands: Noordhoff, pp. 383–390.

Brow, R. K., Pantano, G. G. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, (4) C72–C74.

Cao, G. (1991), Ph.D. Thesis, Technical University of Eindhoven, The Netherlands.

Clarke, D. R., Lange, F. F. (1980), *J. Am. Ceram. Soc. 63*, 586.

Coble, R. L. (1963), *J. Appl. Phys. 34*, 1679.

Coble, R. L. (1970), *J. Appl. Phys. 41*, 4798.

Coe, R. F., Lumby. R. J., Pawson, M. F. (1972), in: *Special Ceramics 5:* Popper, P. (Ed.). Stoke-on-Trent: Br. Ceram. Res. Assoc., pp. 361–376.

Collins, J. F., Gerby, R. W. (1955), *J. Met. 7*, 612–615.

Collongues, R., Gilles, J. C., Lejus, A. M., Perez y Jorba, M., Michel, D. (1967), *Mater. Res. Bull. 2*, 837.

Corbin, N. D. (1989), *J. Eur. Ceram. Soc. 5 (3)*, 143.

Corbin, N. D., McCauley, J. W. (1982), in: *Emerging Optical Materials:* Usikant, S. (Ed.). Bellingham, WA: SPIE, p. 21.

Cubicciotti, D., Lau, K. H., Jones, R. L. (1977), *J. Electrochem. Soc. 124*, 1955.

Dancy, E. A., Janssen, D. (1976), *Can. Metall. Q. 15* (2), 103–110.

Davies, M. W., Meherali, S. G. (1971), *Metall. Trans. 2*, 2729.

Deeley, G. G., Herbert, J. M., Moore, N. C. (1961), *Powder Metall. 8*, 145–151.

Deville, H. S.-C., Wohler, F. (1857), *Liebigs Ann. Chem. 104*, 256.

Drew, P., Lewis, M. H. (1974), *J. Mater. Sci. 9*, 261–269.

Drew, R. A. L., Hampshire, S., Jack, K. H. (1981), in: *Special Ceramics 7:* Taylor, D. E., Popper, P. (Eds.). *Proc. Brit. Ceram. Soc. 31*, 119–132.

Drew, R. A. L., Hampshire, S., Jack, K. H. (1983), in: *Progress in Nitrogen Ceramics:* Riley, F. L. (Ed.). The Hague: Martinus Nijhoff, pp. 323–330.

Drew, R. A. L., Hampshire, S., Jack, K. H. (1984), in: *Ceramic Components for Engines:* Somiya, S., Kanai, E., Ando, K. (Eds.). Tokyo: KTK Scientific, pp. 394–403.

Edwards, A. J., Elias, D. P., Lindley, M. W., Atkinson, A., Moulson, A. J. (1974), *J. Mater. Sci. 9*, 516–517.

Ekstrom, T. (1989), *Diffus. Defect Data Pt. B 8/9*, 471–478.

Ekstrom, T., Ingelstrom, N. (1986), in: *Non-oxide Technical and Engineering Ceramics:* Hampshire, S. (Ed.). Barking: Elsevier Applied Science, pp. 231–254.

Elmer, T. H., Nordberg, M. E. (1967), *J. Am. Ceram. Soc. 50*, 275–279.

Fichter, F. (1907), *Z. Anorg. Chem. 54*, 322.

Forgeng, W. O., Decker, B. F. (1958), *Trans. Metall. Soc. AIME 212*, 343.

Gauckler, L. J., Petzow, G. (1977), in: *Nitrogen Ceramics:* Riley, F. L. (Ed.). Leyden: Noordhoff, p. 41.

Gauckler, L. J., Lukas, H. L., Petzow, G. (1975), *J. Am. Ceram. Soc. 58*, 346–347.

Gazza, G. E. (1973), *J. Am. Ceram. Soc. 56*, 662.

Gazza, G. E. (1975), *Am. Ceram. Soc. Bull. 54*, 778–781.

Gentilman, R. L., Maguire, E. A., Dolhert, L. E. (1985), U.S. patent 4520116.

Giachello, A., Popper, P. (1979), *Ceramurgia Int. 5*, 110.

Giachello, A., Martinengo, P., Tommasini, G., Popper, P. (1980), *Am. Ceram. Soc. Bull. 59*, 1212–1215.

Goursat, P., Dumazeau, E., Billy, M. (1980), *Environmental Degradation of High Temperature Materials*, Series 3, No. 13, Vol. 2. London: The Institution of Metallurgists, pp. 3–15.

Goursat, P., Billy, M., Goeuriot, P., Labbel, J. C., Villechenoux, J. M., Roult, G. L., Bardolle, J. (1981), *Mater. Chem. 6*, 81.

Hampshire, S. (1986), in: *Research Reports in Materials Science:* Evans, P. (Ed.). Carnforth: Parthenon, Series One, No. 8.

Hampshire, S., Jack, K. H. (1981), in: *Special Ceramics 7:* Taylor, D. E., Popper, P. (Eds.), *Proc. Br. Ceram. Soc. 31*, 37–49.

Hampshire, S., Jack, K. H. (1984), in: *Ceramic Components for Engines:* Somiya, S., Kanai, E., Ando, K. (Eds.). Tokyo: KTK Scientific 350–357.

Hampshire, S., Pomeroy, M. J. (1985), *Ann. Chim. (Paris) 10*, 65–72.

Hampshire, S., Park, H. K., Thompson, D. P., Jack, K. H. (1978), *Nature 274*, 880–882.

Hampshire, S., Drew, R. A. L., Jack, K. H. (1985), *Phys. Chem. Glasses 26 (5)*, 182–186.

Hampshire, S., Pomeroy, M. J., Saruhan, B. (1986), in: *Ceramic Materials and Components for Engines:* Bunk, W., Hausner, H. J. (Eds.). Bad Honnef, F.R.G.: DKG, p. 71.

Hampshire, S., Pomeroy, M. J., Saruhan, B. (1987), in: *High-tech Ceramics:* Vincenzini, P. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, p. 941.

Hampshire, S., Leigh, M., Morrissey, V., Pomeroy, M. J., Saruhan, B. (1989), in: *Ceramic Materials and Components for Engines:* Tennery, V. J. (Ed.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 434–442.

Hardie, D., Jack, K. H. (1957), *Nature 180,* 332–333.

Hartnett, T. M., Gentilman, R. L. (1984), in: *Advances in Optical Materials:* Usikant, S. (Ed.). Bellingham, WA: SPIE, p. 15.

Idrestedt, I., Brosset, C. (1964), *Acta Chem. Scand. 18,* 1879.

Izumi, F., Mitomo, M., Suzuki, J. (1982), *J. Mater. Sci. Lett. 1,* 533.

Izumi, F., Mitomo, M., Bando, Y. (1984), *J. Mater Sci. 19,* 3115.

Jack, K. H. (1976), *J. Mater. Sci. 11,* 1135–1158.

Jack, K. H. (1977), in: *Nitrogen Ceramics:* Riley, F. L (Ed.). Leyden: Noordhoff, pp. 257–262.

Jack, K. H. (1983), in: *Progress in Nitrogen Ceramics* Riley, F. L. (Ed.). The Hague: Martinus Nijhoff pp. 45–60.

Jack, K. H. (1986), in: *Non-oxide Technical and Engineering Ceramics:* Hampshire, S. (Ed.). Barking UK: Elsevier Applied Science, pp. 1–30.

Jack, K. H., Wilson, W. I. (1972), *Nature Phys. Sci 238,* 28–29.

Jama, S. A. B., Thompson, D. P., Jack, K. H. (1975), in: *Special Ceramics 6:* Popper, P. (Ed.) Stoke-on-Trent: Brit. Ceram. Res. Assoc., p. 299.

Janecke, E. (1907), *Z. Anorg Chem. 53,* 319.

Jennings, H. M., Richman, M. H. (1976), *J. Mater. Sci. 11,* 2087–2098.

Kato, K., Inoue, Z., Kijima, K., Kawada, I., Tamaka, H., Yamane, T. (1975), *J. Am. Ceram. Soc. 58,* 90.

Katz, R. N., Gazza, G. E. (1977), in: *Nitrogen Ceramics:* Riley, F. L. (Ed.). Leyden: Noordhoff, pp. 417–431.

Kingery, W. D. (1959), *J. Appl. Phys. 30,* 301–306.

Kleebe, H.-J., Ziegler, G. (1989), in: *Ceramic Materials and Components for Engines:* Tennery, V. J. (Ed.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 419–433.

Knoch, H., Gazza, G. E. (1979), *J. Am. Ceram. Soc. 62,* 634–635.

Kohatsu, I., McCauley, J. W. (1974), *Mater. Res. Bull. 9,* 917.

Kuramoto, N., Taniguchi, H. (1986), *U.S. Patent 4,618,592.*

Kuramoto, N., Taniguchi, H., Aso, I. (1989), *Am. Ceram. Soc. Bull. 68,* 883–887.

Lange, F. F. (1973), *J. Am. Ceram. Soc. 56,* 518–522.

Lange, F. F. (1978), *J. Am. Ceram. Soc. 61,* 53.

Lange, F. F. (1980), *Int. Met. Rev. 1,* 1–20.

Lange, F. F., Singhal, S. C., Kuznicki, R. C. (1977), *J. Am. Ceram. Soc. 60,* 249–252.

Larker, H. T. (1979), in: *High Pressure Science and Technology:* Timmerhaus, K. D., Barber, M. S. (Eds.). New York: Plenum, pp. 651–655.

Larker, H. T. (1983), in: *Progress in Nitrogen Ceramics:* Riley, F. L. (Ed.). The Hague: Martinus Nijhoff, pp. 717–724.

Laugier, M. T. (1988), *Mater. Sci. Eng. A 105/106,* 513–516.

Lejus, A. M. (1964), *Rev. Hautes Temp. Refract. 1,* 53.

Leslie, W. C., Carroll, K. G., Fisher, R. M. (1952), *Trans. Amer. Inst. Mining Met. Eng. 4,* 204–206.

Lewis, M. H., Leng-Ward, G. (1985), *Mater. Sci. Eng. 71,* 101.

Lewis, M. H., Powell, B. D., Drew, P., Lumby, R. J., North, B., Taylor, A. J. (1977), *J. Mater. Sci. 12,* 61–74.

Lewis, M. H., Mason, S., Szweda, A. (1986a), in: *Non-oxide Technical and Engineering Ceramics:* Hampshire, S. (Ed.). Barking: Elsevier Applied Science, pp. 175–190.

Lewis, M. H., Leng-Ward, G., Wild, S. (1986b), *J. Mater. Sci. 21,* 1647–1653.

Lewis, M. H., Leng-Ward, G., Mason, S. (1987), in: *Engineering with Ceramics 2:* Freer, R., Newsham, S., Syers, G. (Eds.). *Br. Ceram. Proc. 39,* 1–12.

Lindley, M. W., Elias, D. P., Jones, B. F., Pitman, K. C. (1979), *J. Mater. Sci. 14,* 70–85.

Loehman, R. E. (1979), *J. Am. Ceram. Soc. 62,* 491–494.

Loehman, R. E. (1980), *J. Non-Cryst. Solids 42,* 433–446.

Lonergan, J., Morrissey, V., Hampshire, S. (1991), in: *Special Ceramics 9:* Freer, R., Stevens, R. (Eds.). *Br. Ceram. Proc. 49,* 57–66.

Long, G., Foster, L. M. (1961), *J. Am. Ceram. Soc. 42,* 255.

Longland, P., Moulson, A. J. (1978), *J. Mater. Sci. 13,* 2279–2280.

Lumby, R. J., Coe, R. F. (1970), *Proc. Br. Ceram. Soc. 15,* 91–101.

Lumby, R. J., North, B., Taylor, A. J. (1975), in: *Special Ceramics 6:* Popper, P. (Ed.). Stoke-on-Trent: *Br. Ceram. Res. Assoc.,* pp. 283–298.

Maguire, E. A., Hartnett, T. M., Gentilman, R. L. (1987), U.S. patent 4686070.

Mangels, J. A. (1983), in: *Progress in Nitrogen Ceramics:* Riley, F. L. (Ed.). The Hague: Martinus Nijhoff, pp. 231–236.

Mangels, J. A., Tennenhouse, G. J. (1980), *Am. Ceram. Soc. Bull. 59,* 1216–1218.

Marchand, R., Laurent, Y., Lang, I., Le Bihan, M. Th. (1969), *Acta Crystallogr. Sect. B 52,* 2157–2160.

Masaki, H., Oyama, Y., Kamigaito, O. (1975), *Jpn. J Appl. Phys. 14,* 301.

McCauley, J. W (1978), *J. Am. Ceram. Soc. 61,* 372.

McCauley, J. W., Corbin, N. D. (1979), *J. Am. Ceram. Soc. 62,* 476.

Michel, D. (1972), *Rev. Int Hautes Temp. Refract. 9,* 225.

Michel, D., Perez y Jorba, M., Collongues, R. (1966), *C. R. Acad. Sci., Ser. C 263,* 837.

Mitomo, M. (1976), *J. Mater. Sci. 11,* 1103–1107.

Mitomo, M. (1977a). *J. Mater. Sci. 12,* 273–276.

Mitomo, M. (1977b). *Yogyo Kyokaishi 85,* 50.

Morrell, R. (1985), *Handbook of Properties of Technical and Engineering Ceramics, Part 1, An Introduction for the Engineer and Designer.* London: HMSO.

Morrissey, V., Lonergan, J., Hampshire, S. (1990), in: *Fabrication Technology:* Davidge, R. W., Thompson, D. P (Eds.). *Br. Ceram. Proc. 45,* 23–32.

Moulson, A. J. (1979), *J. Mater. Sci. 14,* 1017–1051.

Mulfinger, H. O. (1966), *J. Am. Ceram. Soc. 49,* 462–467.

Ohashi, M., Tabata, H., Kanzaki, S. (1988), *J. Mater. Sci. Lett. 7,* 339–340.

Ohashi, M., Kanzaki, S., Tabata, H. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74,* 109–114.

Oyama, Y. (1972), *Jpn. J. Appl. Phys. 11,* 760–771.

Oyama, Y., Kamigaito, O. (1971), *Jpn. J. Appl. Phys. 10,* 1637.

Oyama, S. T., Schlatter, J. C., Metcalfe, III, J. E., Lambert, Jr., J. M. (1988), *Ind. Eng. Chem. Res. 27,* 1639–1648.

Parr, N. L., Martin, G. F., May, E. R. W. (1960), in: *Special Ceramics 1:* Popper, P. (Ed.). London: Heywood, pp. 102–135.

Patel, J. K., Thompson, D P. (1988), *Br. Ceram. Trans. J. 87,* 70–73.

Pomeroy, M. J., Hampshire, S. (1989), *Mater. Sci Eng. A 109,* 389–394.

Popper, P., Ruddlesden, S. N. (1957), *Nature 179,* 1129.

Powell, B. D., Drew, P (1974). *J Mater. Sci. 9,* 1867–1970.

Priest, H. F., Burns, F. C., Priest, G. L., Skaar, E. C. (1973), *J. Am. Ceram. Soc 56,* 395.

Quinn, G. D., Corbin, N. D., McCauley, J. W. (1984), *Am. Ceram. Soc. Bull. 63,* 723–730.

Rae, A. W. J. M., Thompson, D. P., Jack, K. H. (1978), in: *Ceramics for High Performance Applications II:* Burke, J. J., Lenoe, E. N., Katz, R. N. (Eds.). *Proc. 5th Army Mater. Tech. Conf.* Chestnut Hill, Mass: Brook Hill. pp. 1039–1067

Rand, M. J., Roberts, J. F. (1973), *J. Electrochem. Soc. 120,* 446

Redington, M. (1989), Ph.D. Thesis, University of Limerick.

Redington, M., O'Reilly, K., Hampshire, S. (1991), *J. Mater. Sci. Lett. 10,* 1228.

Roberts, W., Grieveson, P., Jack, K. H. (1972), *J. Iron Steel Inst. London 210,* 931–937.

Roebuck, P., Thompson, D. P. (1977), in: *High Temperature Chemistry of Inorganic and Ceramic Materials.* Glasser, F. P., Potter, P. E. (Eds.). London: The Chemical Society, pp. 222–228.

Rouxel, T. (1990), Thèse pour Docteur de l'Université de Limoges, France, p. 129.

Russel, C., Hofmann, T., Limoner, G. (1991), *CFI, Ceram. Forum Int. 68,* 22–26.

Schrimp, C., Frischat, G. H. (1983), *J. Non-Cryst. Solids 56,* (1–3) 153–160.

Schumb, W. C., Lefevre, R. A. (1954), *J. Am Chem. Soc. 76,* 5882.

Shaw, T. M., Thomas, G. R. (1983), in: *Progress in Nitrogen Ceramics:* Riley, F. L. (Ed.). The Hague: Martinus Nijhoff. pp. 331–336.

Shillito, K. R., Wills, R. R., Bennett, R. E. (1978), *J. Am. Ceram. Soc. 61,* 537.

Siddiqi, S. A., Higgins, I., Hendry, A. (1986), in: *Non-oxide Technical and Engineering Ceramics.* Hampshire, S. (Ed.). Barking, UK: Elsevier Applied-Science, pp. 119–132.

Slack, G. A. (1973), *J. Phys. Chem. Solids 34,* 321.

Slasor, S., Thompson, D. P. (1986), in: *Non-oxide Technical and Engineering Ceramics:* Hampshire, S. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, pp. 223–230.

Sproul, W. D., Rothstein, R. (1985), *Thin Solid Films 126,* 257.

Stinton, D. P., Besmann, T. M., Lowden, R. A. (1988), *Am. Ceram. Soc. Bull 67,* 350–355.

Sun, W. Y., Walls, P. A., Thompson, D. P. (1986), in: *Tailoring Multiphase and Composite Ceramics:* Tressler, R. E., Messing, G. L., Pantano, C. G., Newnham, R. E. (Eds.). *Mater. Sci. Res. 20,* 93.

Terwilliger, G. R., Lange, F. F. (1974). *J. Am. Ceram. Soc. 57,* 25–29.

Terwilliger, G. R., Lange, F. F. (1975), *J. Mater. Sci. 10,* 1169–1174.

Toth, L. E. (1971), *Transition Metal Carbides and Nitrides.* New York: Academic.

Trigg, M. B., Jack, K. H. (1984), in: *Ceramic Components for Engines:* Somiya, S., Kamai, E., Ando, K. (Eds.). Tokyo: KTK Scientific, pp. 199–207.

Tripp, W. C., Graham, H. C. (1976), *J. Am. Ceram. Soc. 59,* 399.

Turkdogan, E. T., Bills, P. M., Tippett, V. A. (1958), *J. Appl. Chem. 8,* 296–302.

Ueno, F., Horiguchi, A. (1989), in: *Euroceramics 1:* De With, G., Terpstra, R. A., Metselaar, R. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 383–387.

Vassiliou, B., Wilde, F. G. (1957), *Nature 179,* 435–436.

Weiss, L., Engelhardt, T. (1910), *Z. Anorg. Chem. 65,* 38.

Weston, R. J., Carruthers, T. G. (1973), *Proc. Brit. Ceram. Soc. 22,* 197.

Wild, S., Grieveson, P., Jack, K. H. (1968), *The Crystal Chemistry of Ceramic Phases in the Si–N–O and Related Systems,* Prog. Rep. No. 1, Ministry of Defence Contract N/C/CP.61/9411/67/4B/MP.387.

Wild, S., Grieveson, P., Jack, K. H. (1972a), in: *Special Ceramics 5:* Popper, P. (Ed.). Stoke-on-Trent: Br. Ceram. Res. Assoc., pp. 385–395.

Wild, S., Grieveson, P., Jack, K. H (1972b), in: *Special Ceramics 5:* Popper, P. (Ed.). Stoke-on-Trent: Br. Ceram. Res. Assoc., pp. 271–287.

Wild, S., Grieveson, P., Jack, K. H., Latimer, M. J. (1972c), in: *Special Ceramics 5:* Popper, P. (Ed.). Stoke-on-Trent: Br. Ceram. Res. Assoc., pp. 377–382.

Wills, T. T., Holmquist, S., Wimmer, J. M., Cunningham, J. A. (1976), *J. Mater. Sci. 11*, 1305–1309.
Winder, S. M., Lewis, M. H. (1985), *J. Mater. Sci. Lett. 4*, 241–243.
Wötting, G., Hausner, H. (1983), in: *Progress in Nitrogen Ceramics:* Riley, F. L. (Ed.). The Hague: Martinus Nijhoff, pp. 211–218.
Wötting, G., Ziegler, G. (1984), *Ceram. Int. 10*, 18.
Wötting, G., Ziegler, G. (1986), *Interceram 35*, 32–35.
Wroten, W. L. (1954), *Mater. Methods 40*, 83–85.
Yamaguchi, G., Yanagida, H. (1959), *Chem. Soc. Jpn. Bull. 32*, 1264.
Ziegler, G., Wotting, G. (1985), *Int. J. High Technol. Ceram. 1*, 31–58.
Ziegler, G., Heinrich, J., Wotting, G. (1987), *J. Mater Sci. 22*, 3041–3086.

一般阅读资料

Ceramics and Glasses (1991), Vol. 4 of *Engineered Materials Handbook*. Materials Park, OH: ASM Int.
Chen, I.-W., Becher, P. F., Mitomo, M., Petzow, G., Yen, T.-S. (1993), *Silicon Nitride Ceramics – Scientific and Technological Advances. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 287*.
Hampshire, S. (Ed.) (1986), *Non-oxide Technical and Engineering Ceramics*. London: Elsevier.
Morrell, R. (1985), *Handbook of Properties of Technical and Engineering Ceramics, Part I: An Introduction for the Engineer and Designer*. London: Her Majesty's Stationery Office.
Riley, F. L. (Ed.) (1977), *Nitrogen Ceramics*. Leyden: Noordhoff.
Riley, F. L. (Ed.) (1983), *Progress in Nitrogen Ceramics*. The Hague: Martinus Nijhoff

4 硼化物和碳化物陶瓷

Rainer Telle

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Institut für Gesteinshuttenkunde, Aachen, Federal Republic of Germany

(江东亮译 郭景坤校)

目录

符号与缩语表

a,*b*,*c*	晶格常量
A,H,HA	堆叠位置
(B_4C)	固溶体
3C,4H,6R	SiC 的多型符号(C:立方,H:六方,R:菱方)
Cp	戊基(C_5H_{5-})
E	乙基

(g)	气相
h^0	在晶体晶格中中性空穴
H	硬度
K_{Ic}, K_{Ico}	断裂韧性能(MPa·$m^{1/2}$)
(l)	液相
liquid	二元液相
Liquid	三元液相
m	Weibull 模数
M	金属
Me	甲基
Ph	苯基
r	半径
(s)	固相
T	三元相
T_c	低共溶温度
T_m	绝对熔化温度
V_{c,s_i}	在 C 或 Si 次点阵中空位
x	碳和金属比例
[100]	晶格方向
(100)	米勒指数
□	在化学方程式中表示空位符号
α,β,γ	多型体或相
Ψ,ω,τ	三元相
σ_b	断裂强度,指弯曲断裂模量
CVD	化学蒸汽沉积
FTIR	傅里叶变换红外光谱
HIP	热等静压
HK	Knoop 硬度,努普硬度
HR	Rockwell 硬度,洛氏硬度
HV	Vicker 硬度,维氏硬度
SEM	扫描电子显微镜
TEM	透射电子显微镜
TZP	四方氧化锆多晶体

• p. 176 •

4.1 引　言

具有优良的力学、化学、电性和热性能的材料永远是工业研究和发展所追求的。为了成功地经济应用，这些材料应能在无任何限制条件下加以利用，并具有相对简易的制备方法。它们应具有低比重、高可靠性、长寿命，以及成本低等优点。遗憾的是，大部分材料并不都能满足上述要求，因此上述材料在发展和应用中必须尽量减少这些缺点和遗憾。

与金属相比，先进陶瓷材料具有极硬、耐磨损和抗腐蚀。那些要求高温与抗腐蚀、抗磨损和热冲击相结合应用领域已经有一定的市场，除了氧化物陶瓷例如氧化铝、氧化锆、氮化物和赛隆(Sialon)外最重要材料是碳化物。例如碳化硅、钛和其它过渡金属的碳化物，后者也是硬质金属和金属陶瓷的组成部分。这些材料性能优异，不仅可作为汽车发动机和其它机器中耐磨结构部件，而且作为切削刀具以及作为高温材料可用于常规或核电厂、空间和军事应用。

在这类先进陶瓷中，硼化物基材料还远不如其它材料那样得到广泛应用，尽管硼化物基材料的某些特殊性能如极其高硬度比氧化物、氮化物更优秀，由于独特的金属、共价和离子型键互作用使其有高熔点、金属性，电性和热导性好以及与金属优良的润湿性，所有这些性能相结合使硼化物包括碳化硼如果它们主要缺点如脆性和难烧结性可以克服的话，还是可以被认为是值得考虑作为一类有兴趣的耐磨材料。

4.2 化学键和结晶化学

化学键的本质是材料物理和化学性能的关键。由于高共价键和小能带间隙相结合或者甚至像金属那样的迁移性能使碳化物和硼化物具有优良性能。碳化硅多型体的形成或者只有在硼化物中出现的许多独特晶体结构，正好反映了这类材料的优良本质。

4.2.1 碳化物的化学键

• p. 177 •

碳可以形成一类结构和性能非常不同的二元化合物与周期表中第一、二、三族元素可形成类似盐类那样化合物，可把它看作是甲烷(C^{4-} 阴离子，例如 Al_4C_3)或(C_2^{2-} 阴离子，例如 CaC_2)的派生物。第一和第二族的碳化物相对地较软，如果高纯的话可呈半透明且不导电。Ⅲa 族碳化物不透明且稍带半金属光泽，金属性碳化物则普遍存在于Ⅳa，Ⅴa 和Ⅵa 族以及存在于Ⅶa 和Ⅷa 族。这类材料具有高硬度和导电性。碳化物具有的性能接近于金刚石因而具有异常高的硬度和半导性，如 SiC 和 B_4C，BeC_2 也可包括在这一组中，最后与氢、氧、氮、硫或卤族所形成化合物均以气相或易挥发物存在，因而不属于本文所涉范围。然而很显然，碳引进了三种键型。过渡金属碳化物的独特性能是由离子、共价和金属键混合且同时在一晶体结构中起作用的结果，如同在专门化合物中讨论所提出那样，周期表中元素可形成的碳化物摘录于图 4-1(Benesovsky，1966)中。

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII			IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	0
	H_2C_2																H_4C H_xC_y	He
	Li_2C_2	Be_2C											B_4C	C	$(NC)_2$	OC O_2C	F_4C	Ne
NaC_8 NaC_{16}	Na_2C_2	Mg_2C_3 MgC_2											Al_4C_3	SiC	P_2C_6	S_2C	Cl_4C	Ar
KC_8 KC_{16} KC_{60}	K_2C_2	CaC_2	Sc_4C_3 ScC_{1-x} $Sc_{15}C_{19}$	TiC_{1-x}	$V_2C^{*)}$ V_4C_3 V_6C_5 V_8C_7 VC	$Cr_{23}C_6$ Cr_7C_3 Cr_3C_2	$Mn_{23}C_6$ $Mn_{15}C_4$ Mn_3C Mn_5C_2 Mn_7C_3	Fe_3C Fe_7C_3 Fe_2C	Co_3C	Ni_3C	Cu_2C_2	ZnC_2	Ga	Ge	As_2C_6	Se_2C	Br_4C	Kr
RbC_8 RbC_{16} RbC_{60}	Rb_2C_2	SrC_2	YC_{1-x} $Y_{15}C_{19}$ YC_2	ZrC_{1-x}	$Nb_2C^{*)}$ Nb_3C_2 Nb_4C_3 NbC	$Mo_2C^{*)}$ MoC_{1-x}	Tc?	Ru	Rh	Pd	Ag_2C_2	CdC_2	In	Sn	Sb	Te_2C	J_4C	Xe
CsC_8 CsC_{16}	Cs_2C_2	BaC_2	La_2C_3 LaC_2 **)	HfC_{1-x}	$Ta_2C^{*)}$ Ta_3C_2 Ta_4C_3 TaC	$W_2C^{*)}$ WC_{1-x} WC	$Re_{2-4}C$ ReC	Os	Ir	Pt	Au_2C_2	HgC_2	Tl	Pb	Bi	Po?	At?	Rn
	Fr?	Ra?	Ac? ***)															
** Lanthanides					Ce_2C_3 CeC_2	PrC Pr_2C_3 PrC_2	Nd_2C_3 NdC_2	PmC_2	Sm_3C Sm_2C_3 SmC_2	EuC_2	Gd_3C Gd_2C Gd_2C_3 GdC_2	Tb_3C Tb_2C_3 TbC_2	Dy_3C Dy_2C Dy_2C_3 DyC_2	Ho_3C Ho_2C Ho_2C_3 HoC_2	Er_3C Er_2C Er_2C_3 ErC_2	Tm_3C Tm_2C_3 TmC_2	Yb_3C Yb_2C_3 YbC_2	Lu_3C Lu_2C_3 LuC_2
*** Actinides					ThC ThC_2	PaC PaC_2	UC U_2C_3 UC_2	NpC Np_2C_3 NpC_2	PuC Pu_2C_3 PuC_2	Am?	Cm?	Bk?	Cf?	Es?	Fm?	Mv?	No?	Lw?

- - - - - - salt-like carbides, acetylides, metal–graphite compounds
——— metallic carbides of IVA to VIA subgroup metals
-·-·-·- metallic carbides of ferrous metals, including Cr and Mn
-··-··- metallic carbides of the VB main group
········ diamond-like carbides
—·—·— volatile nonmetallic carbon compounds
[?] carbides possible but unknown
[/] no carbides but solubility in the melt
* several modifications

图 4-1 周期表中可形成碳化物(Benesovsky,1966)

4.2.1.1 碳化硼和同型化合物的结构

碳化硼指括号中(B_4C)所示固溶体，例如与 $B_{13}C_2$ 相对比意味着化学计量，晶体属于三方-菱方空间群 $R\bar{3}m$，单位晶胞见图 4-2。其结构可描述为一立方原胞点阵在空间对角线方向上延伸在每一角上形成相当规则的二十面体。平行于空间对角线，就变成六方标志的 c 轴，由三个硼原子与相邻的二十面体互相连接组成线性链。因此单位晶胞包含 12 个二十面体位置，三个位置处于线性链上。如果 B 原子被认为是由于二十面体所造成位置，C 原子看成处于线性链上，那么 $B_{12}C_3$ 的化学计量即为 B_4C。二十面体显示出二种拓扑学上不同位置。首先 B_1 位置(也称作用 $6h_1$)，构成三原子的平面排列垂直于环绕着外层原子的线性链，因而这种位置在单位晶胞内发生 6 次。第二种不同二十面体位置是 B_2(或 $6h_2$)位置，它处在菱方晶胞边的中间，总数也是 6 个原子。特殊位置是线性链中心对称的 B_3(或 1b)位置，这些位置可认为优先被较大原子如 Al 和 Si 所占据，从而形成固溶体(La Placa 和 Post，1961；Lipp，1966 b；Lipp 和 Roder，1966 a，b；Matkovich 和 Economy，1977 b)。对于二元固溶体系列，问题是线性链是由 C-C-C，C-B-C 或 C-C-B 排列所形成的。整个均匀性范围以及如何解释化学计量的变化(Clark 和 Hoard，1943；Allen，1953；Neidhard 等，1970；Ploog，1974；Will 和 Kossobutski，1976；Kirfel 等，1979；Werheit 和 de Groot，

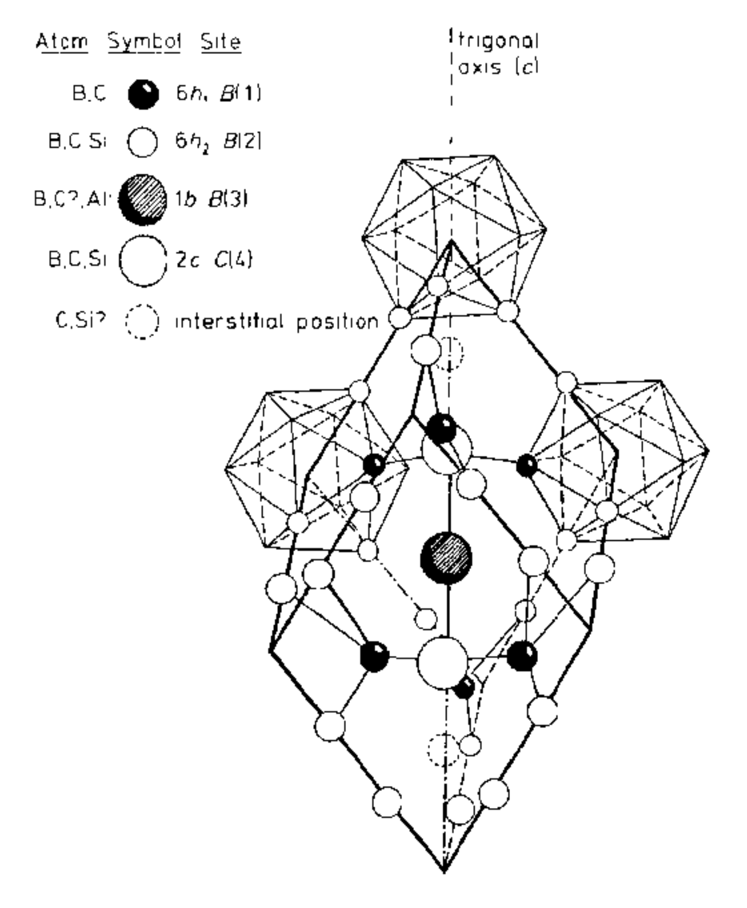


图 4-2 沿菱方六面体三重轴排列的碳化硼晶体结构

1980;Conard 等,1986;Tallant 等,1989;Aselage 等,1989,1990;Aselage 和 Emin,1991;Morosin 等,1991)。大部分作者同意线性链是 C-B-C 型,且不随 C 含量变化,此符合在系统中最稳定化合物 $B_{13}C_2$ 的化学计量。线性链包含 10 个价电子的封闭壳,它是由-电荷转移到 B_{12}——二十面体而该二十面体由 38 个价电子止式确定。在链上 B 和 C 之间电荷差造成较强静电结合力(Kirfel 等,1979),但是由能态密度计算来估计能量差是非常小的(Kleinman,1991)。因为在二十面体中缺少一个电子,所以额外 C 作为一电子施主优先取代 B 在二十面体上的一个位置(Armstrong 等,1983,Emin,1986,Morosin 等,1991)。B_2 位置证实是最有利于这种取代的位置(Silver 和 Bray,1959;Hynes 和 Alexander,1974;Becher 和 Thevenot 1974,Bouchacourt 和 Thevenot,1984;Aselage 和 Emin,1991;Kleinman,1991)。因此总结构可写作$(B_{11}C)^-(CBC)^-$。富 C 的 B_4C 与石墨形成低共熔平衡可由熔化或扩散对来制备,随后可用微探针进行分析(Schwetz 和 Karduck,1991)产生一组面成为 $B_{4.3}C$(即最大 C 浓度为 18.87at%),此材料的光吸收光谱具有 C-B-C 结构线状链 81.4% 和由 C-B-B 排列构成 18.6%相组合,链是按统计分布的(Kuhlmann 等,1992)。从傅里叶转换红外光谱(FTIR)数据得出[Kuhlmann 等,(1992)]争辩,与通常认为的 B_{12}连续取代 $B_{11}C$ 二十面体以及当 C 含量下降时 C—B—B 取代 C—B—C 链相反,结构由这些单胞统计混合所构成。随着 C 含量下降,单位晶胞的生长部分无任何中央线性链形成。

· p.179 ·

正如上面提到,线性链能容纳其它主族元素如 Al,Si,P,As 和 O,而在结构类型上不发生变化。与(B_4C)形成固溶体有 Al 和 Si,它们能够部分占据 C-B-C 链上一个位置,例如 Al 可处在中心对称 B_3 位置上,从而造成这种线性排线稍微扭曲,然而 Si 置换链端部 C 位置的 1/3,此二类固液体占总体相对较小(最大值 2.5at%)(Lipp 和 Röde,1966 b;Telle,1990)。虽然认为 $B_{12}(C,B,Si)_3$ 和硼化硅"SiB_4"之间有完全固溶体系列(Meerson 等,1966),然而由于 Si 原子尺寸大,有利于形成一种二原子链,就像 P,As 和 O 的情况一样。这些元素的同型二元硼化物就符合一般化学计量式 $B_{12}(X\square X)$。这种排列有利于电荷转移到 B_{12}二十面体。$B_{12}O_2$ 的理想结构可写成$(B_{12})^{2-}(OO)^{2+}$,该式实际上产生一满带结构。事实上对所有这类化合物必须看作是相当无序的,在组成上可产生 $B_{12}P_{1.8}$,$B_{12}As_{2.0}$以及 $B_{12}O_{1.82}$(相应于 $B_{6.6}O$)(La Placa 和 Post,1961)。在"SiB_4"情况下,真实化学计量是$(B_{10.4}Si_{1.6})(SiSi)=SiB_{2.89}$,它提供了一个 Si-Si 链和在二十面体上两个位置被 Si 部分占据(Matkovich 和 Economy,1977a;Hoard 和 Hughes,1967;Magnusson 和 Brosset,1962)。

· p.180 ·

4.2.1.2 碳化硅的结构和多型体

碳化硅晶格的基本结构单位是共价结合 SiC_4 和 CSi_4 配位四面体。这些四面体装配成具有共同边的平面层,层面中的一个顶点又与下一堆叠四面体相连,因此四个四面体通过每一角上相连来满足所形成骨架的任意点上的四配位。这种结构可以用具有恒半径的球近似密堆积,而较小的球占据四面体位置的 1/4,产生每单位晶胞有二个分子式单位。如果四面体堆积次序是 ABC,就形成立方闪锌矿结构,但如果以 ABAB 形式则形成六方纤锌矿结构。与这类 ZnS 型规则结构相反,在 SiC 四面体中是不规则而具有偏心的顶点。在相反堆积次序层 ACAC 中;A 层和 C 层彼此相对地旋转,立方和简六方堆积次序同时能

在 SiC 中找到，即分别为 β 和 α 结构。这些次序也可改变成更复杂的，相互混杂程序产生一很大堆叠周期。无序和短程孪晶是相当普通的。结构的不同一维有序现象称之为多型现象，产生的结构称之为多型体。

最普通的六方，高温多型体是由在 c 轴方向上三层以之字形堆积而成(即 c 轴垂直于层面)，它也可由立方多型体导出即由每三层插入〈111〉旋转孪晶界面(图 4-3)。于是堆叠次序可描述为 ABCB′A′C′—A′B′C′指明为特殊层的一面旋转，按照 Ramsdell(1947)命名法，这种多型体称之为 6H，表明经过 6 次堆积后最初层位置再次重现。在专门术语中，大写字母代表了 Bravais 点阵类型，即 C 代表立方，H 代表六方及 R 代表菱方晶系，图 4-3 是最普通多型体的直观图像(Ryan 等，1968)，长程有序观察到 90 层。

• p. 181 •

尽管从结构分析可以很容易区分各种多型体，但其物理性能上差别则几可忽视。因为所有结构都是密堆积的，故密度是常数 3.17g/cm³，由于具有相同次近邻关系，所有多型

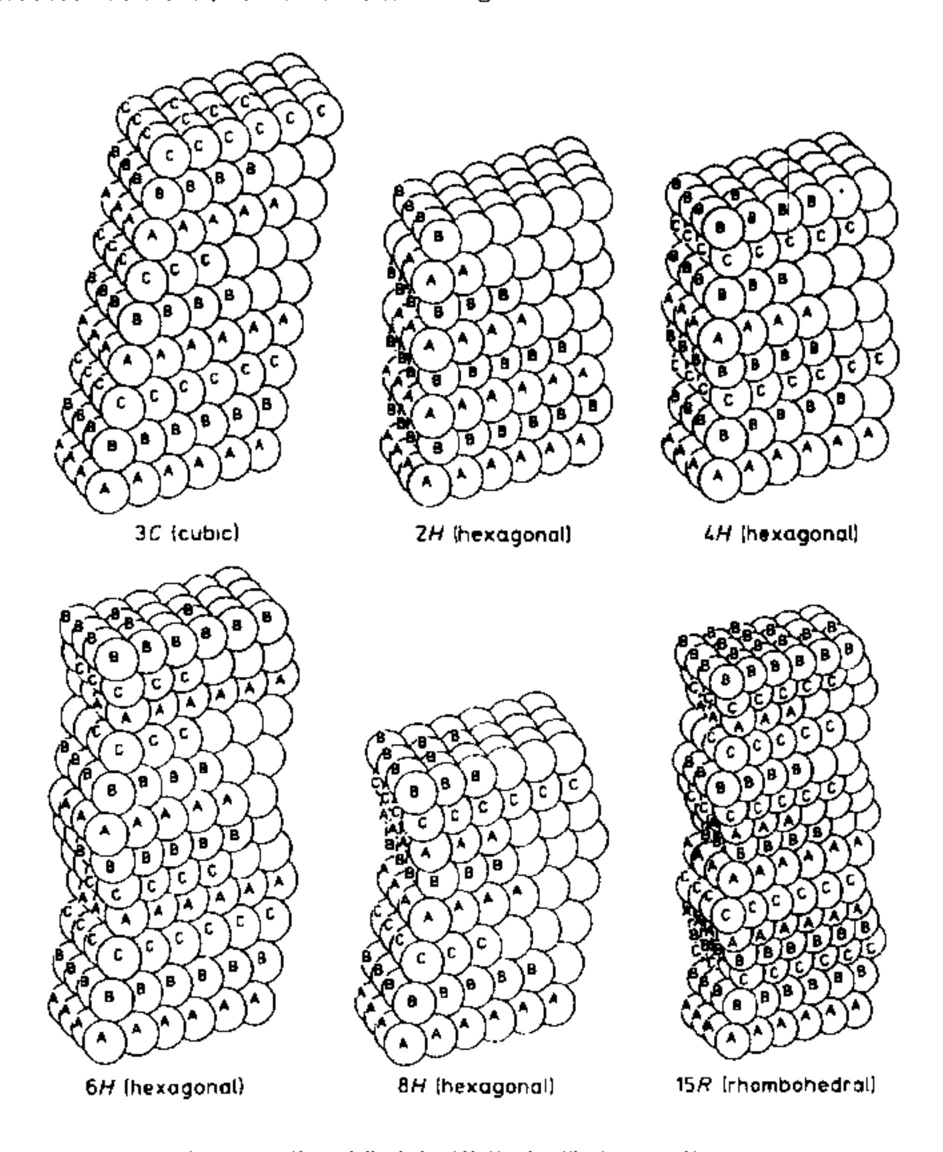


图 4-3　最普通碳化硅多型体的原子排列(Ryan 等，1968)

体有近似相同生成能，室温和 2300℃之间的稳定性计算，采用宽区邻域来考虑。在 3*C* 和 6*H* 多型体间只显示稍微差别（Bind，1979），这意味着无论压力还是温度都不能满意解释择优形成以及某一多型体的相对稳定性。因而有人试图把杂质或不同位错能的影响包括进来考虑（如 Verma 和 Krishna，1966）。Heine 等（1991）对有关多型体的量子计算表明，立方β相在任何温度下应该不稳定。把杂质作用看成是电子施主计算，则允许不同取向双层形成，Heine 等（1991）指出 β-SiC 是一种择优结构，然而或多或少在陶瓷烧结或热处理过程中的实际条件满足多型体转变已经被经验所证实（见 4.4.1.4 节和 4.5.2.4 节）。

· p. 182 ·

4.2.1.3　过渡金属碳化物的结构

金属碳化物的结构一般由金属原子半径和碳原子半径之比来确定（Hagg's 规则）。起始于金属元素密堆积点阵，依次把较小 C 原子插入到八面体位置中发展成具有碳层不同占据层次的结构。过渡金属碳化物的结构形式的简单，对称模型可由填隙位置占据程度的几何学考虑得出。

在体心立方主晶格中，八面体位置完全占据，则产生Ⅳa 和Ⅴa 族一碳化物的面心立方氯化钠结构，因此特征结构单元是 M_6C 八面体（M 代表金属），具有缺陷结构可能性产生在大均匀范围内。在原始一碳化物 MC 的六方晶格中，六配位的碳位置的一半未被占据，因此六方相的结构单位是 M_6C 三角棱柱而碳处于其中心，或者带有六配位金属原子的 C_6M。因此所谓 WC 结构型表示类似于砷化镍结构，其中金属原子处于一八面体配位球中（图 4-4）。

在Ⅳa 和Ⅴa 及Ⅵa 族元素的半碳化物 M_2C 中，六方 CdI_2 结构（$P\bar{3}ml$）和 *L*'3 结构（$P6_3/mmc$）为主，它们可从由密堆积六方主晶格的八面体位置被占据的一半中所导出。由于存在如此大量空位，有序化可在准金属亚晶格中发生，它具有相对地窄的均匀区 M_2C_{1-x}。碳亚晶格有序化问题已经由 Epicier 广泛地讨论过（1990a，b）。

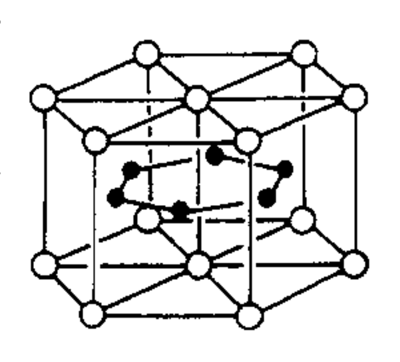


图 4-4　六方碳化钨的晶体结构：黑为碳，白为钨

碳和金属之比超过 1 的碳化物中，碳原子成对发生在四方扭曲的 NaCl 晶格中（CaC_2 型）。镧系和锕系元素的二碳化物在这种结构中晶化具有较少金属性。C_2 配位也存在于体心立方 M_2C_3 锕系的碳化物中。

· p. 183 ·

在碳和金属半径比接近临界值 0.59（最佳堆积是在 $r_c/r_m=0.414$）且对于碳置于密堆积主晶格时，铁和铬族元素与小原子分数的碳反应形成 $M_{23}C_6$ 型的填隙结构。当半径比和含量同时增加时，低对称性复杂结构变得稳定（例如六方 M_7C_3，斜方 M_3C_2 和 M_3C）的现象也能够在铁和铬族元素的碳化物中发现。

在下面章节中，碳化物用在陶瓷复合材料作为增强粒子的机制会更详细讨论，因为它们的金属行为带来力学性能和迁移性能，这些通常是离子性或共价性结合基体材料的性能。

立方一碳化物

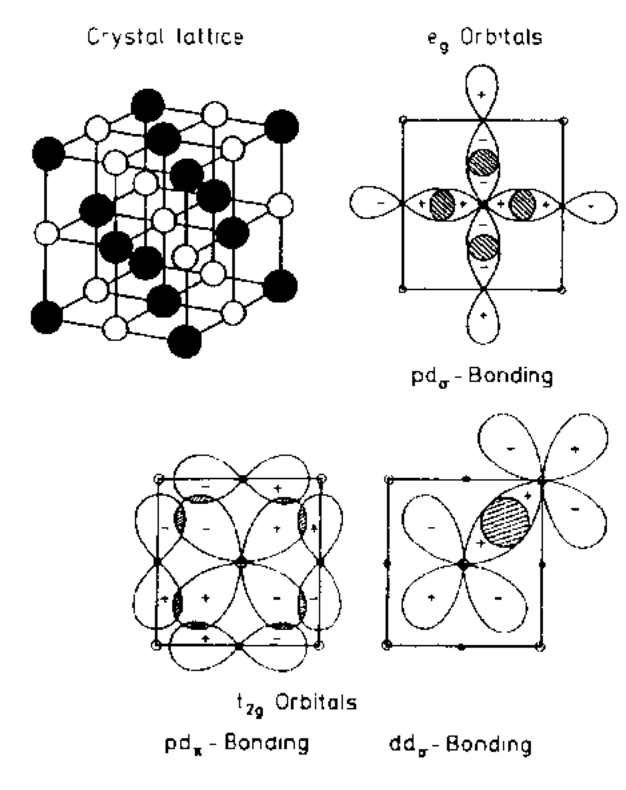


图 4-5 轨道交叠的 TiC 晶体结构；黑圈为 Ti，白圈为 C(Neckel，1990)

工业上重要的六组Ⅳ和Ⅴ族过渡金属的一碳化物 TiC，ZrC，HfC，VC，NbC 和 TaC 是面心立方 NaCl 结构(空间群 $Fm3m$)。在八面体结构中，每一金属和碳原子被八个次近邻的其它种类原子所环绕着(图 4-5)，因此单位晶胞理想地包括每一种的二个原子，即二个分子式单位。过渡金属碳化物的真实组成显示，由式子 MC_x 来代表巨大非化学计量组成，此处 x 是碳和金属之比。在 $x=0.5-0.97$ 范围内晶体结构不变。碳缺少是由于在碳亚晶格中碳原子空位所造成的。高空位浓度至少超过由于机械或辐照损害在金属或合金中所得到空位浓度的 2%－3%。在一定碳与金属比例下，在 VC 和 NbC 中观察到有序化(例如在 $x=0.833=5/6$ 或 $x=0.875=7/8$ 时)。因为化学计量减小是与相对于 $x=1$ 的 C-M 键的减少有关，所以空位浓度有规律地影响与键强有关的性能如凝聚能、熔点、弹性常数、硬度和高温下塑性行为，以及与缺陷有关迁移性能，如热、电传导性和扩散行为(Williams，1985)。

• p. 184 •

在这种 NaCl 型结构中，结合特征分析用独立 Augment 平面波(Augment Plane Wave)计算发现，所有三种主要形式化学键都有贡献(Neckel，1990)。金属性百分数是由于在费米能态的非零点密度和在原子球之间区域相对高的电子密度。离子键是由子电荷从金属原子迁移到碳产生静电力的结果。根据对 TiC 的计算，接近 0.36 电子从钛原子球转移，相对于非互作用中性原子的理想晶体的电荷，共价键百分数用分子轨道的线性组成合对 TiC 进行计算(Neckel，1990)，取碳原子的八面体配位场能级的衰退来计算。一个 Ti 原子的 5 个 $3d$ 转道分裂成 t_{2g}对称性的三个轨道和 e_g 对称性的二个轨道。因此 Tie_g 轨道的凸起角朝着邻近碳 $2p_x$ 轨道延伸和形成 pd_σ 键(图 4-6)，然而 Ti t_{2g}轨道和相邻的 C$2p_y$ 轨道重叠形成 $p\,d_\pi$ 键以及与相邻的 Ti 原子的相应的 t_{2g}轨道形成 $d\,d_\sigma$ 键。已证实后面的金属间键受增加的亚化学计量而增强。过渡金属碳化物以及它们非化学计量的化学键的本质更详细的研究是由 Neckel(1983)，Schwarz 和 Blaha(1983)，Dc Novion、Landesmann(1985)和 Redinga 等(1985，1986)发表的。

六方一碳化物

钨一碳化物，WC，在原始六方结构(空间群 $P\bar{6}m2$，类似于 NiAs 结构型)上，晶化包括

• p. 185 •

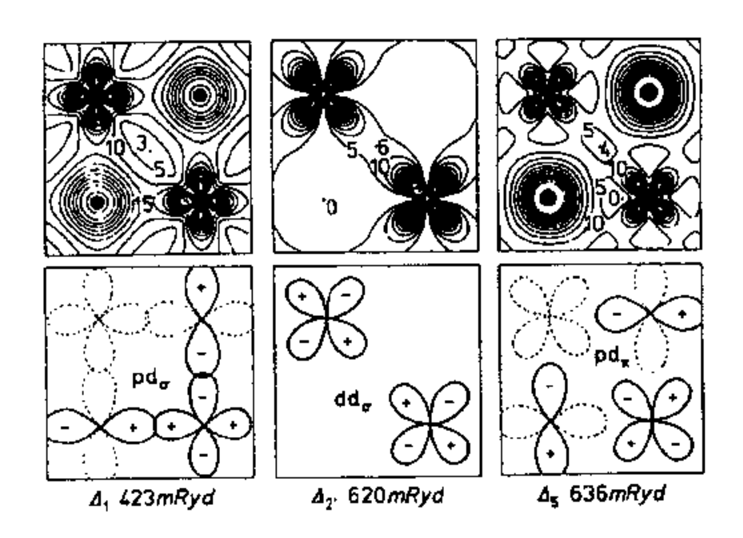


图 4-6　波矢 $k=\pi/a(1,0,0)$时，TiC 三个占据带态的(100)面的电子密度

一可交换的 W 和 C 层，后者带有有序碳空位(图 4-4)。图中 W 原子占据 0,0,0 位置(即简六方主晶格)和 C 原子是在 1/3,2/3,1/2 位置，因此占有三角棱柱配位空穴的一半。单位晶胞的 c/a 比是 0.98。因此晶胞包含一简单分子式单位(Ishizawa 和 Tanaka，1986)。由于这种结构关系接近于密堆积立方过渡金属一碳化物，WC 在其它Ⅳa 和Ⅴa 族金属碳化物中的固溶体显示有很大均匀范围的 NaCl 结构，以及在非常高温下它们或许完全互溶(见 4.3 节)，例如$(M,W)_{1-x}$，M=Ti,Zr,Hf,Nb,V,Ta。由于不同的 MoC_{1-x}结构，因此有六方 $P6m2$ 和 $P63/mmc$ 的以及立方 $Fm3m$，空间群存在的$(M_{01-y}W_y)C_{1-x}$固溶体(Rudy，1978)。

4.2.2　硼化物的化学键

在硼化物中化学键本质是由众知二电子三中心结合，即三个硼原子共享二个公用电子。因此这些电子多少不受地域限制的。结果是 sp^2 电子杂化导致平面 B_3X_3 六角形成为 BN，B_2O_3，H_3BO_3 以及有关化合物的主结构单元，以及导致 B_3 三角形成为元素硼、硼烷族及其衍生物的典型五倍对称二十面体中的一部分。取决于电子缺陷的饱和度，可能存在有和非传导性的类盐化合物或到特殊高熔点和硬度，以及优良电导性能的软的半金属性的材料金属材料，正如在下节指出，后面的硼化合物，像相应碳化物那样，可以含离子，金属和共价键部分形成非常稳定化合物是由于金属和硼亚晶格之间良好平衡的电子迁移。

4.2.2.1　硼化物的晶体结构

• p. 186 •

类似于硅酸盐，硼化物的晶体结构能方便地根据硼原子排列来分类。B 可以以孤立原子或者形成相互连接程度增加的 B-B 键成链状、双链状、层状和网络状以及它们的组合(图 4-7)。由于硼原子间的强共价键以及三中心结合造成电子不足，产生许多复杂和独特的结构曾经是多年来研究的主题(Kiessling，1950；lundstiom，1969a)。一般地具有硼与金属之比小于 1.0 的化合物是由孤立硼原子或具有低 B-B 互作用的对所构成(例如，Ni_3B，Ru_7B_3，Fe_2B，Cr_5B_3)，成之字链带有额外孤立 B(如，o-Ni_4B_3)。当比例在 1.0 到 1.3 间时，形

成无限长链，它们可以平行于一个或甚至二个结晶轴（如，m-Ni_4B_3，FeB，CrB，MoB），然而在 M_3B_4 硼化物中，双链是主要的（如，Cr_3B_4）。随着硼含量增加，二维网络稳定，在 M_2B_3 和 MB_4 之间产生择优化学计量。最重要结构形式是 AlB_2 型，更详细的内容见后面章节。三维网络存在于所谓高 B 化合物中，典型化学计量有 MB_4，MB_6，MB_{12}和 MB_{66}。具有直角横截面的通道在 CrB_4 和 MnB_4 中发现，它们是硼三中心结合的特例（Andersson 和 Lundstrom 1968）。B_6 八面体构成一刚性硼骨架是 CaB_6 结构群的一个特征（重要成员 LaB_6），然而 UB_{12}结构含有 B_{12}立方-八面体。MB_6 和 MB_{12}化学计量的或有较高硼/金属比的其它硼化物，特别是主族元素的硼化物，可由以 B_{12}二十面体为主要结构单位的三角菱方 α-硼或 β-硼结构导出。关于化学键和晶体化学的某些基本分类学是由 Matkovich 和 Economy（1977a）以及 Aronsson 等（1965，1968）发表的。他们也述及到在硅化物和磷化物中结构类似性。

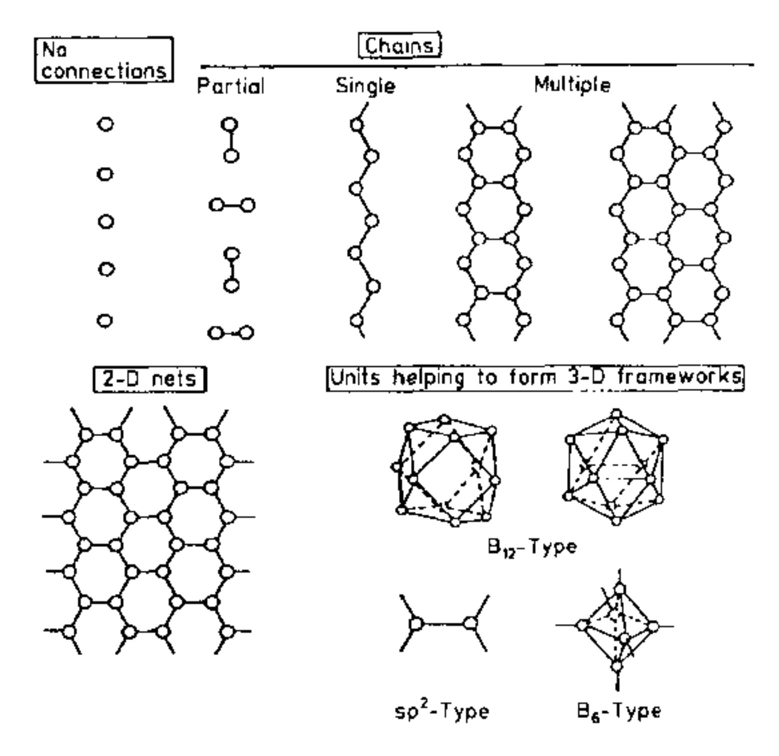


图 4-7　硼化物的结构分类单位（Spear，1977）

4.2.2.2　硼化铝（AlB_2）型结构

AlB_2 结构类型组成过渡金属硼化物作为陶瓷有巨大工业前景，就像三元 ω，Ψ 和 τ 型硼化物那样可作为金属陶瓷和涂层。

· p. 187 ·

AlB_2 结构可方便地描述为六方对称的金属和硼层互相交替序列。金属层是密堆积以及堆成 A-A-A 系列产生底心单胞。硼原子是六配位以及位于金属原于的三角棱柱的中心（H 位）。因此它们产生一平面状原始六方的二维的类石墨的网络（图 4-8）。整个堆叠系列是 AHAHAH……属于 $P6/mmm$ 空间群。单位晶胞含有分子式单位 MB_2，因为这结构在容纳不同尺寸的金属原子和电子结构方面是非常通用的，所以 M 可以是 MgAl 和 Ⅳa，

Ⅴa，Ⅵa族，锕系和镧系元素。另外，其它不同化学计量的过渡金属硼化物可由 AlB_2 结构型导出，即由引入金属位置B和C在类似密堆积和硼层型K和K′中，它们可以是稍微皱折的。允许堆积次序如：AHAK-BH-BK-CHCK……（$MoB_{2.3}$=“Mo_2B_5”），AHAK′-BHBK′……（$WB_{2.0-2.7}$ = “W_2B_5”），或 AH′AK′-BH′BK′……（Ru_2B_3）和 AK′BK′……（ReB_2）而且空位在硼K层，能产生其它结构和对称性（图 4-9）（Lundstrom，1969b；Aronsson 等 1968）。

· p. 188 ·

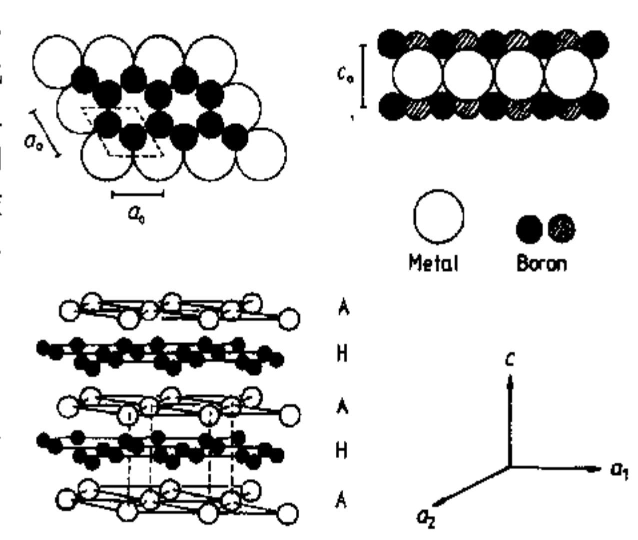


图 4-8　AlB_2 结构类型（Spear 后重画，1976a；Higashi 和 Takahashi，1986）

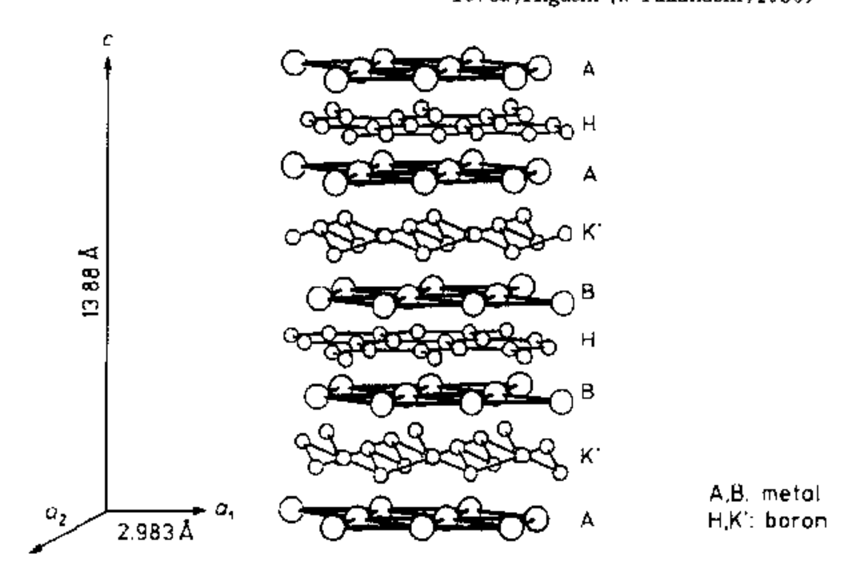


图 4-9　Mo_2B_5 结构类型（Higashi 和 Takahashi，1986）
A，B，金属原子 H，K：硼原子

AlB_2 结构型化合物带结构的计算表明无带隙存在，而且所有化合物预示都会是导体，这与实验结果一致。对于主族元素二硼化物，硼 $2p_\sigma$ 和 $2p\pi$ 轨道是费米边上状态的主要构成，在那里过渡金属二硼化物处在金属 $3d$ 轨道，它是价带和导带的主要组成。所有二硼化物显示从金属原子到硼的强电子迁移，这产生了强离子贡献于键合。在过渡金属二硼化物中，电荷迁移从 ScB_2 的 2.28 电子下降到 MnB_2 的 1.09 电子（Armstrong 1987）；较低数值是由 Sansonov 和 Kovenskaya（1977a，b）发表的。附加电子占据了硼的 $2p\pi$ 轨道，在那里电子同时包含在B-B键以及金属-硼互作用中。主族元素的二硼化物的团簇计算表明金属-金属键很弱，金属-硼互作用是显著的，以及B-B互作用非常强。在过渡金属二硼化物中，金属-金属键在层间相当强，比起在主族二硼化物中更强，在 VB_2 中达到最大。在层间这种内部结合是明显的金属型，因此造成金属迁移性质。金属-金属中间层结合以及金

属-硼互作用也从 ScB_2 增加到 MnB_2。然而硼-硼结合的贡献按这个次序下降。由于空位存在于硼层中以及填隙位置可能由额外硼原子占据，硼片也可能显示金属性或半金属导电性。考虑到金属摩擦对迁移性能没有多大作用，相反金属和硼层包含有更有效金属部分之间的互作用，以此可解释沿着 c 轴的电导(Aravamudhan，1967)。在理想的硼层中，金属的施主能力支配了位于硼原子的 sp 能态电子的限量。因此 B—B 键的共价性从Ⅳ族到Ⅵ族金属二硼化物下降(Sansonov 等，1972)。

已经证实硼网络是相当刚性和支配了 a 轴方向的晶格膨胀，然而晶格膨胀垂直于金属层则强烈地取决于金属类型，在某些情况下似乎是金属原子的扭曲(Hoand 和 Hughes，1967；Spear，1976a)。因此，c/a 之比是 $\gamma_{金属}/\gamma_{硼}$ 之比的函数和进一步取决于价电子的浓度(Aravamudhan，1967)。

4.3 相系统

• p. 189 •

化合物相图知识对于材料发展以及了解材料在应用时的行为均是十分关键的，不仅特殊相的热稳定性能够用热力学数据来计算，而且适当烧结工艺也能较易判断，且可预示在侵蚀性介质中分解。通常推荐二元和三元系统数据的书有 Hansen(1958)，Elliott(1965)，Shunk(1969)，Mofatt(1976，1979)，Massalski(1990)，以及 Petzow 和 Effenberg(1988 ff)。

最重要的碳化物和硼化物相的相图将提出和讨论，从二元系统开始，随后选择一些工艺上有兴趣的三元系统。以后几节将对特殊相系统讨论有关 B_4C，SiC 和 TiB_2 的烧结(4.5 节)，或者在显微结构设计和力学强度论述中介绍(4.6 节)。

4.3.1 含碳化物的二元相图

含碳二元系统表达式的主要问题是特定碳化物的化学计量范围不肯定，由于空位形成或由于非常高的熔点和分解点的不一致，它们很难用实验得到。一般此工作所收集数据来自美国国家标准局的标准参考数据办公室(例如由 Massalski 于 1990 年所发表的)。关于二元和三元过渡金属碳化物相图的一篇专门评述论文是由 Holleck 于 1984 年所发表的，大部分数据是基于 Rudy 等(1965)及 Rudy(1973)的重要实验工作或热力学计算。

4.3.1.1 B-C 系统

与早先 Samsonov 和 Schuraviev(1956)，以及 Schuraviev 和 Makarenko(1969)发表的认为有若干碳化硼相论点相反，今天普遍接受只有一种二元相 $B_{13}C_{2\pm x}$，它存在于较宽的均匀范围 8.8at%—20.0at%的 C 中。此相一致地熔化在 2450℃(Elliott 1965)、其组成为 $B_{13}C_2$ 时(18.5at%C，20.2wt%C)。对于相图中富 B 角处，Bouchacourt 和 Thevenot(1979)提出退化的含元素硼转晶温度为 2075℃，按照元素分布系数测定。在这个图上硼的熔点处于 2020℃。而硼熔点今天被接受为 2092℃，如与碳化硼反应应该有一低共熔点，假定恒定平衡在 2075℃是正确的，最高碳含量通常给出 20.0at%，相当于 B_4C 的化学计量。Beauvy(1984)建议碳含量随温度稳定地增加从 21.4at%(20℃)—23.1at%(2375℃)，最近

Schwetz 和 Karduck(1991)用微探针分析指出,熔融碳化硼与石墨平衡时最大碳含量仅为 19.2at%,对应于分子式 $B_{4.3}C$,与碳形成低共熔点在 2375±5℃,碳含量为 29at%,与 Lukas1990 年用热力学计算相一致,说明 2375℃为低共熔温度,此相图示于图 4-10。

· p. 190 ·

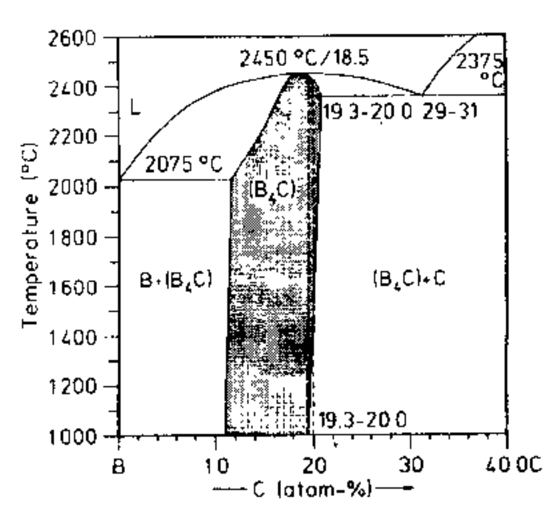


图 4-10 B-C 相图;不一致产生于碳在晶体结构中局部化,指出富 C 限制可能以 $B_{4.3}C$ 而且不是 B_4C。在富 B 角上产生反应最可能成一低共熔物

4.3.1.2 Si-C 系统

碳化硅是 Si-C 系统中唯一中间固体化合物,晶体或者是以立方 β 相形式;或者是具有许多多型体(堆叠变化)的六方 α 相形式。碳化硅没有名义上 C 或 Si 的固溶性,但是由于碳空位存在曾经报道非化学计量存在,可导致 2 at% Si 过量(Prochezka 1959)。β相转变成 α 相广泛地在有关章节中讨论,如 4.2.1.2,4.4.1.4 节以及 4.5.2.4 节将分别述及晶体结构、材料制备与烧结。SiC 转熔分解成液相 Si 和固相 C,已审定的相图(图 4-11)代表了在 2545±40℃时此反应包含了液 Si 和 27at%的 C(Dolloff,1960)。在这温度下的不一致是由于 Si 的高蒸汽压所造成的。最近的研究(Klekanp,1992)报道此转熔反应是在 2830℃,产生 13at%液 Si,实际上只是常压下部分蒸发。SiC 和 Si 低共熔反应在 1404±5℃以及 0.75±0.5at%C(Dolloff,1960)。然而 Kleykamp(1992)给出 1412℃以及 0.02 at%C 作为正确低共熔点,全面归纳此不一致数据是由 Olesinski 和 Abbaschian(1984a)作出的。

· p. 191 ·

4.3.1.3 Ti-C 系统

过渡金属-碳系统包含一碳化物相,具有特别宽均匀区,由于在 NaCl 型结构中面心立

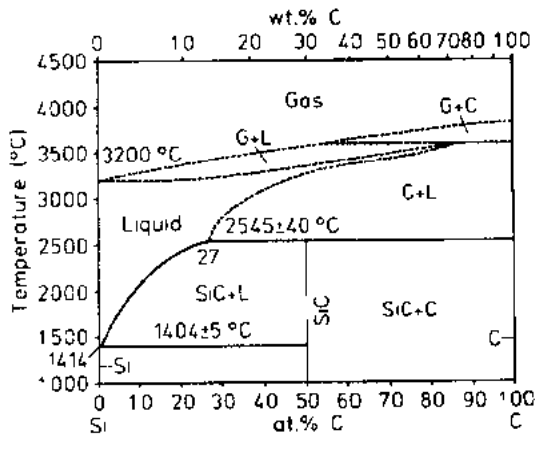


图 4-11 Si-C 相图(Massalski,1990);SiC 分解产生一 Si 蒸汽相

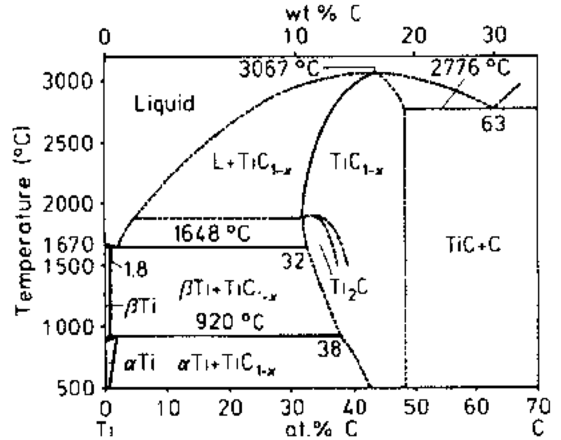


图 4-12 Ti-C 相图(Rudy 等,1965)

方碳亚晶格中所形成 2%－3%空位，在 TiC_{1-x} 情况下最大均匀区范围是 32at%－48.8at%，温度为 1870℃。当相一致熔融点在 3067℃时具有组成为 44 at%C(图 4-12 Rudy 等，1965)，其它熔点报道范围在 1940 和 3250℃之间，接近 1900℃另一碳化物 Ti_2C (33at%C)明显形成，它具有有序空位。有序相是在 1648℃以及 1.8 at%C 和 β-Ti 固溶体形成低共熔平衡。在低温下相关系不清楚，但是 TiC_{1-x} 经历与 β-Ti 转熔反应形成 α-Ti 固溶体，或许是在低温区有另一有序相 Ti_8C_5 化学计量存在。朝富 C 角上，$TiC_{0.97}$ 与 C 在 2776℃形成一低共熔相近似于 63 at%C(Rudy 等 1965)，Ti-C 系统总结性数据可置利用直到 1987 年，是由 Murray(1990)提出的。

4.3.1.4 W-C 系统

图 4-13 表示在富钨区的二元 W-C 平衡图，基本上取自 Sara(1965)和 Rudy 与 Hoffman(1967)，最后审定由 Massalski(1990)。三个化学计量凝聚相被确认，六方 W_2C 晶体是在 PbO_2，Fe_2N 和 CdI_2 型三种晶型的改型，分别标为 β，β′和 β″六方亚碳化物 WC_{1-x} 晶化是从 NaCl 型结构中形成，标为 γ 六方 WC 标为 δ，W_2C 显示相对地较宽均匀区从 25.5at%－34at%C 在 2715℃，此相起源于元素 W 与 δ-WC 在 1250℃一共析反应和在 2785±10℃一致熔融之间，β-W_2C 与 W 共析反应固溶在 2715±5℃，而与 γ-WC_{1-x} 固溶是接近 2785±10℃。W_2C 化学计量相可作为 WC 生产过程中间产品得到。γ-相则得自 β 和 δ 相之间在 2535℃共析反应。用极快冷却可在室温获得，例如：等离子喷涂层中。δ-WC 在工艺上重要性是由于仅二元相在室温时稳定以及在温度到 2384℃前几乎没有固溶体，但在此温度之间可能产生 C 不足和它的不一致熔点(与液体和石墨之间转熔反应)。

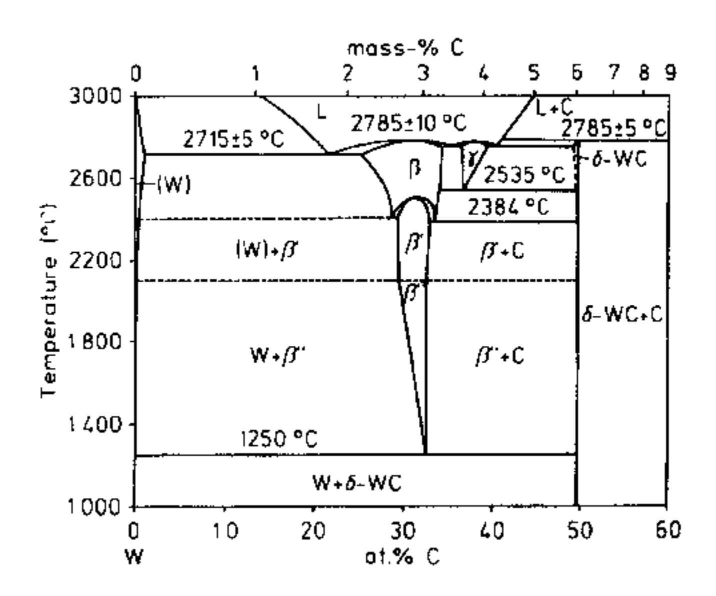


图 4-13 W-C 相图(Sara，1965；Rudy 和 Hoffman，1967)(解释见正文)

4.3.1.5 其它过渡金属-碳系统

• p. 192 •

从周期表Ⅳ6 族看，Zr-C 和 Hf-C 的相图，得到特定一碳化物 MC，它像 Ti-C 系统一

样具有一宽固溶范围。有序结构在化学计量的$ZrC_{0.75}$中观察到。Vb族元素的系统，V-C，Nb-C以及Ta-C可由亚碳化物M_2C和一碳化物MC_{1-x}来表征。同样有大均匀范围，在高温M_2C相是无序的，而在低温它们重排成具有扭曲的金属主点阵的有序结构。取决于有序的类型，Σ-Fe_2N，ξ-Fe_2N以及CdI_2型结构均可发生。在低温一碳化物也趋向于在C亚晶格中有序化。六方长程有序在M_6C_5化学计量组成中观察到并随转变温度下降从1250℃(M-V)到略低于900℃(M=Ta)。在V-C系统中，化学计量V_8C_7在1100℃时的有序化也被确认。

关于Ⅵb族中化学计量和晶体结构Cr-C系统是特别有趣的。$Cr_{23}C_6$，Cr_7C_3和Cr_3C_2形成稳定化合物，并不包括密堆积金属亚点阵。由于与C原子相比Cr的原子半径太小，代替填隙位置由被C形成八面体配位所占据。三角棱柱成为晶体点阵的主要结构单位。在Mo-C系统同样有亚碳化物Mo_2C和一碳化物在高温时若干改型MoC_{1-x}是稳定的。W-C系统已在前面章节中叙述过。

随着d电子壳层占据数增加，Ⅶ和Ⅷ族过渡金属碳化物变得不太稳定或甚至亚稳定。锰形成碳化物$Mn_{23}C_6$，$Mn_{11}C_3$，Mn_3C，Mn_5C_2以及Mn_7C_3，然而铼在正常条件也可能不形成稳定碳化物(除非在高压下)。同样地，Co-C和Ni-C系统平衡条件下是不肯定的。若干亚稳定相Co_2C，Co_3C，Ni_3C曾被证实(Hanser，1958；Ellioit，1965；Shunk，1969)，尽管平衡图只看到元素间一简单低共熔反应，大部分贵金属以及第Ⅱ和第Ⅰ族元素的碳化物或许不存在。

4.3.2 含硼化物的二元相图

许多研究试图建立二元金属硼化物相平衡，硼化物结晶化学以及元素在周期表中排列，Spear(1977)声称，较大金属以及那些d壳层未填满金属有利于形成有二维或三维硼网络的富硼相。较小金属具有较高数量d壳层电子，则优先形成富金属相只含少量富硼键，然而许多贵金属如Ru，Rh和Pd趋向于产生缺陷结构。关于晶体结构和稳定性系统工作曾经由Aronson等(1965)以及Lundstiom(1969a，1977)完成，Spear(1976b，1977)提出二元相图系统数据汇编，可预示相关系。

·p.193·

Guillermet和Grimvall(1989，1990)把过渡金属二硼化物的热力学数据系列化，重点在生成热焓、振动熵以及熔点。为了计算从稳定相到亚稳定相随原子数增加的转变得出与引入熵有关的自由能项，它与结合能及熔点呈线性关系。用这种方法对硼化物、碳化物以及某些氮化物相的稳定性成功进行了预测。下面章节将对某些技术上有兴趣二元系统加以叙述。

4.3.2.1 Ti-B系统

最近关于Ti-B系统汇编是由Murray等(1986)编辑而成。审定相图(图4-14)与热力学计算吻合极好，包括三个中间相，斜方晶系的TiB(FeB结构)、斜方晶系的Ti_3B_4(Ta_3B_4结构)以及六方晶系TiB_2(AlB_2结构)。当TiB_2和Ti_3B_4转熔分解分别于2180℃及2200℃(Rudy和Windisch，1966a)，TiB有一狭窄均匀区大约在49at%—50at%B(Fenish 1966)，以及与Ti固溶体低共熔反应于1540℃，含7at%B。Ti_3B_4相存在由Fenish(1966)证实，它

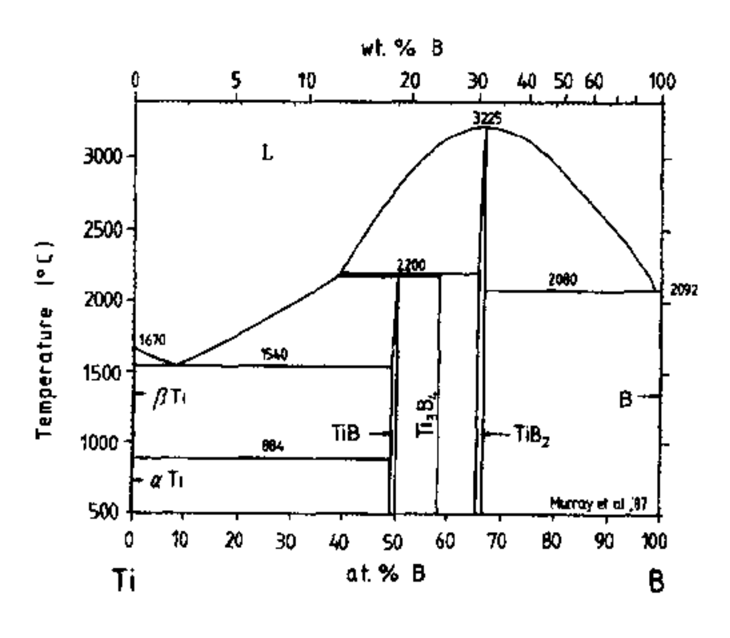


图 4-14　Ti-B 相图(Murray 等 1986)

与 TiB_2 以及液相转熔反应是在 2020℃，然而 Rudy 和 Windisch(1966a)在二元相图上它被省掉，或许是由于它不能从溶液中得到的样品中观察到。该样品接近于 TiB 的分解点。在 1981 年，Neronov 再次研究了 Ti_3B_4 在 Ti 和 B 间反应层，随后在 1986 年被 Spear 等确认，它们用电弧熔融以及退火研究。TiB_2 与元素硼低共熔反应温度是在 2080±20℃，接近 98at%B。

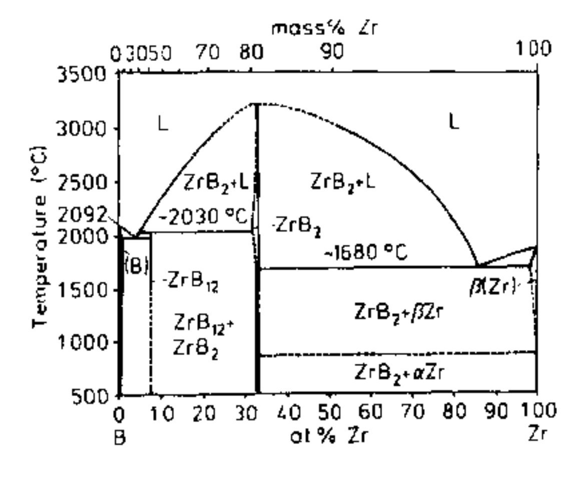


图 4-15　Zr-B 相图(Massalski，1990)；注意与 Ti-B 系相图比较，没有 ZrB 和 Zr_3B_4 相，而存在 ZrB_{12} 相

4.3.2.2　Zr-B 系统

与 Ti-B 系统类似，ZrB_2 是一重要相，它具有 AlB_2 型结构以及熔点 3250℃(图 4-15；Massalski 1990)。它与元素 Zr 在接近 1680℃以及含 86at%Zr 发生低共熔反应。与 Ti-B 系相反，无 ZrB 或 Zr_3B_4 相存在。但有 ZrB_{12} 相存在结构为 UB_{12} 型，它的不一致熔点在 2030℃形成 ZrB_2 和液相。

• p. 194 •

4.3.2.3　其它过渡金属-硼系统

Ⅲ，Ⅳ和Ⅴ族其它过渡金属硼相系统，就熔点而言 MB_2 相是主要化合物。除了 Y-B，镧系金属-硼和锕系金属-硼系统具有非常稳定的 MB_4 和 MB_6 型化合物。在第Ⅴ族中已知相数目增加，MB 相有一种比 MB_2 相更稳定的趋势，从 V 到 Ta 明显增加这种趋势。AlB_2 结构的不稳定有利于 MB 相结构在Ⅵ族中得到证实，MB 相形成一独特结构形式可以 AlB_2 结构导出。通过堆叠次序变化，$MoB_{2.0}$ 和 $WB_{2.0}$ 相通常正规标记分别为 Mo_2B_5 和 W_2B_5，但有证据表明均匀相区范围很窄，且接

近 1∶2 化学计量(Aronsson 等,1968;Lundstiom,1969b;Higashi 和 Takahashi,1986),作为一种例外,AlB_2 型 WB_2 曾经由化学蒸汽沉积(CVD)在非平衡条件下生产过(Woods 等,1966)。

在Ⅶth 和Ⅷth 族金属-硼系统中硼化物的熔点下降较明显,低于元素的熔点。

· p. 195 ·

4.3.3 三元和三元以上系统

许多包含碳化物和硼化物的三元、四元以及更多元系统曾经被广泛进行研究。基于三方面原因:首先对这些高熔点难于致密化的化合物详细描述其合适的烧结制度,其次要避免在应用过程中可能产生化学复杂性例如相变和分解,第三是通过设计复合材料或固溶体的工艺来研究获得材料最佳性能的途径,大部分研究是与军事、核及空间有关,如研究其作为新高温材料,切削刀具的工艺(例如过渡金属碳化物作为硬质合金和金属陶瓷)、耐磨部件(高强和高韧结构陶瓷基复合材料)。80 年代,相当多系统研究是编著关于按 ABC 排列的三元系统出版物,或者是研究多组分相中化学键的特性,因而可利用数据分成三类:硼-碳-金属/半金属系统(基本上是陶瓷、烧结系统、复合材料),具有低熔点的过渡金属碳化物或硼化物系统(硬质金属、金属陶瓷和其它切削刀具的致密化),以及含有两种过渡金属和碳或硼所构成系统(发展优良性能的固溶体或者着重在钨或其它战略金属的替代上)。下面章节对上述三类中技术上重要的某些三元系统举例描述。

4.3.3.1 *硼-碳-金属系统(陶瓷系统)*

对 B_4C 和 SiC 陶瓷来说,铝是一种有效烧结助剂,再加上硼和 C,在 B-C-Al-Si 系统的相关系中因面可指出合适的过程始于瞬间液相形成进而提高固相烧结。进一步,Al 熔融可以用来渗入到多孔 B_4C 坯体中作用,如一增强相 SiC 是有利于增强 Al 基活塞合金。

尽管 Al-B-C 系统中二元界面相图中已经确定,但对于三元平衡只限于实验报道。发现六种三元相 $B_{40}AlC_4$,$B_{48}Al_2C_8$,它们具有 B_4C 结构可能是 $B_{12}(B,C,Al)_3$ 固溶体,斜方晶系 $B_{51}Al_2C_8$,六方和斜方 $B_{48}Al_2C_8$,以及六方 B_4Al_8C,标记为 T。这些相的温度稳定性不清楚。三元固溶体 $B_{12}(B,C,Al)_3$ 是由 Lipp 和 Röder(1966a)发现的,Neidhard 等(1970)作了更详细描述。Lukas(1990)计算了一等温截面忽略了所有富硼三元相(除了 T 相存在外),见 4.5.1.2(图 4-32)。关于早先 Al-B-C 系统研究的文献调查由 Lukas 摘录于 Petzew 和 Effenberg(1988 ff)。

B-C-Si 系统首先由 Kieffer 等(1972)进行处理,Dorner(1982)进行了计算,Telle、Petzew(1987b)和 Telle(1990)重新进行了研究,面 Lukas(1992)则再次进行了计算,而在二元 B-Si 系统中引起不一致包括三种硅硼化物 $SiB_{2.89-3.65}$,SiB_6 及 SiB_{12-14}。均匀性范围和分解温度二者均未被完全确定(例如 Elliott 1965;Ettmayer 等 1970;Dorner,1982;Olesinki 和 Abbashian,1984a)。二元和三元相研究中共同实验问题是与 Si 在温度超过 1400℃时相对高蒸汽压有关。B-C-Si 系统的特性今天确认,包括最高含 Si2.5at%的 $B_{12}(B,C,Si)_3$ 固溶体的稳定性(Lipp 和 Rcoder 1966 b;Telle 1990),与一饱和硼的硅熔融处于平衡,无三元相存在。B_4C 和 $SiB_{2.89}$之间形成无限固溶体由 Meerson 等(1966)假定,但未被证实。根据 Secrist(1964)和 Shaffer(1969),B_4C-SiC 截面是一准二元型,具有低共熔平衡在 2250 和

2420℃之间，以及含 30－35mol%SiC。然而，此截面是一真正三元型，自从低共熔焙融由 Secrist 和 Shaffer 假定，事实上是固相碳和 Si-B-C 液相之间的一二元平衡。特别是在包括 B_4C，SiC 以及液相 Si 情况下产生相平衡的本质，将在 SiC 和 B_4C 二者烧结过程中加以阐明，见 4.5.1.2 节。一等温截面示于图 4-65；沿 B-C 界面一等浓度线，见图 4-33。

• p. 196 •

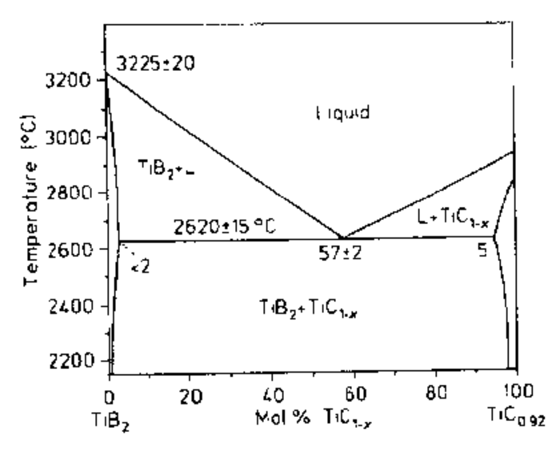


图 4-16 准二元 TiB-TiC 相图的等值线（Rudy 等，1965）

三元 B-C-Ti 系统由 Rudy 等(1965)进行广泛研究，曾经参考作为制造陶瓷切削刀具(Nowotny 等 1961；Ordan'yan 等 1975；Holleck，1982；Holleck 等 1987)。无三元相发现，TiB_2 与 TiC_{1-x}[准二元低共熔平衡于 2620±15℃，以及 57±2mol%TiC_{1-x}(图 4-16)，Rudy 等，1965]共存。再者，TiC_{1-x}与 TiB 一起稳定直到 2100℃，TiB_2 也可与 B_4C 形成准二元低共熔点。在 2310℃及 88±3mol%B_4C，以及与 C 在 2507℃和含 33±3at%C 表明，TiC 在 B_4C 存在下是不稳定的，并反应形成 TiB_2+C。另一方面，TiB_2-B_4C 复合材料可由 TiC 和 B 通过反应烧结来制备。TiC_{1-x}和 TiB_2 复合材料作为可粘着的晶界相进行研究过(Holleck，1987)。三元系统有四个低共熔点，在 2400℃(TiB_2＋TiC_{1-x}＋C→液相)，2240℃(TiB_2＋B_4C＋C→液相)，2016℃(TiB_2＋B_4Css＋B→液相)，以及 1510℃(TiB_2＋TiC_{1-x}＋Ti→液相)，一个转熔点在 2160℃(TiB_2＋TiC_{1-x}→TiB＋液相)。图 4-17 和图 4-18 表示 Ti-B-C 系统分别在 1700℃和 2300℃时的等温截面(Rudy 等，1965)。在 2000℃时相应截面见 4.6.4 节(图 4-

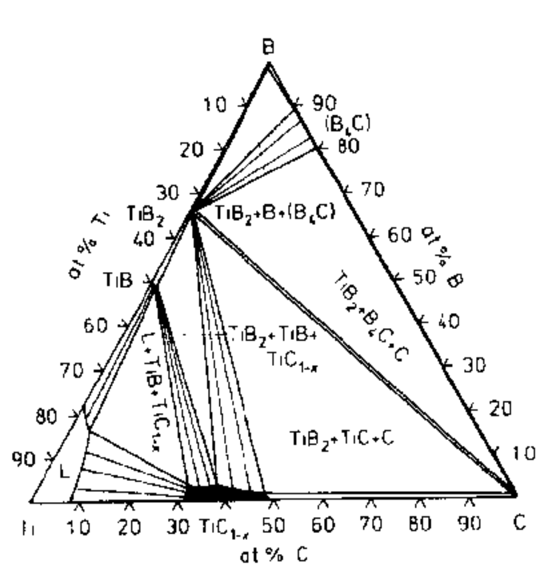


图 4-17 三元 Ti-B-C 系统在 1700℃时等温截面，单位：at%(Rudy 等，1965)

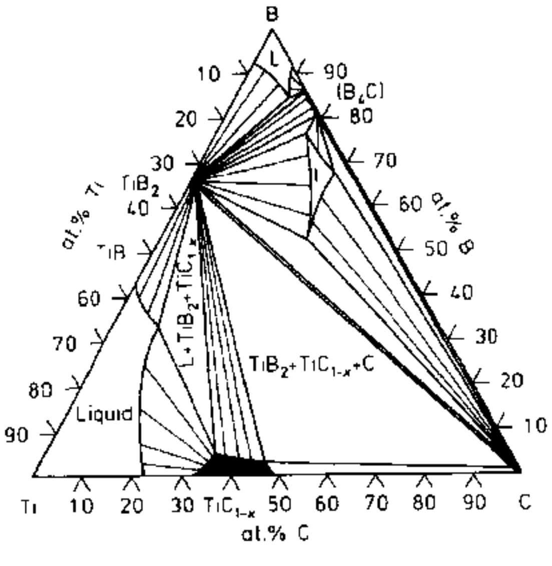


图 4-18 三元 Ti-B-C 系统在 2300℃时等温截面，单位：at%(Rudy 等，1965)，三液相出现，而 TiB_2，TiC_{1-x}和 C 形成固相平衡

65)中基于 Rudy 等的工作的相图，然而未考虑到 Ti_3B_4 相。因此平衡靠近 Ti-B 边界，可能在 2100℃以下的看法是不正确的。

· p. 197 ·

Brukl(1965)，Borisova(1986)，Holleck(1989)等对 Ti-Si-C 系统进行了研究，Touanen 等进行了计算，Wakelkanp 等(1991)重新用实验进行验证。除了作为陶瓷刀具耐磨件和涂层对 TiC-SiC 平衡稳定性进行研究外，对此系统感兴趣是由于 SiC 和金属 Ti 之间互作用作为活性焊接，以及 SiC 纤维增强 Ti 基合金。最近三元相 Ti_3SiC_2 在卫星上用作热存储，遗憾的是该系统还未完全表征过，仅仅在 1100℃和 1250℃之间被确认。六方 Ti_3SiC_2 相标记为 T，对于元素而言会有一可忽略固溶性(<1at%)，未知它的分解温度。Ti_5Si_3 的均匀性范围延伸到三元系统直至 10 at%C。富碳固溶体有时称为 T_2 或 $Ti_5Si_3C_x$，事实上其结构等同于 Ti_5Si_3，因而没有分离相。Ti_3SiC_2 和 $Ti_5Si_3C_x$的存在意味着 Ti 与 SiC 反应形成这些三元化合物与硅化物或 TiC_{1-x}一起，取决于局部组成。富 C 的 TiC_{1-x}和 SiC 低共熔反应接近 2700℃以及 47mol%SiC(图 4-19；由 Spencer 和 Holleck1989 年计算出)。SiC 也与 $TiSi_2$ 形成一准二元平衡状态。

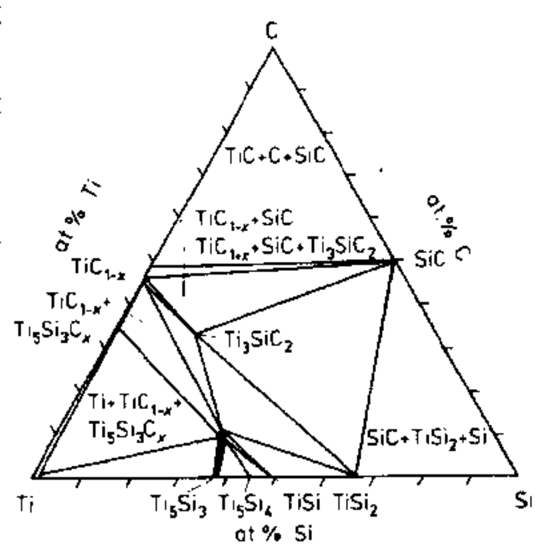


图 4-19 计算三元 Ti-Si-C 系统(Spencer 和 Holleck，1989)等温截面在 1200℃；单位：at%

四元 B-C-Si-Ti 系统还未完全建立，TiB_2 和 SiC 证明形成一低共熔物用电弧熔化后可浇铸(Telle 等 1991)。TiB_2-$B_{12}(B,C,Si)_3$-SiC 复合材料可以通过 Si-$TiSi_2$ 低共熔熔融反应渗入多孔 B_4C 体得到(Täffner 等 1988)。

4.3.3.2 含有过渡金属碳化物或硼化物以及金属粘接剂的系统

具有金属粘接剂的三元和四元系统最完整进行过研究的是 WC-和 TiC-基硬质合金和金属陶瓷。众所周知的例子是传统复合材料 WC-Co 和 TiC-Ni 由于 W 和 Ti 可被其它过渡金属所取代，因而它们含有众多变化，其重点是增加硬度以及碳化物的化学惰性。再做了许多成功尝试来增加其韧性、强度以及抗磨损行为，用合金化 Co-或 Ni-基作粘接相来改善它们的烧结行为。然而这些系统并未在此叙述，而在其它章节中介绍。

此处着重论述二元和三元硼化物与金属的平衡状态，类似于硬质金属，但是也对陶瓷系统或涂层稍做介绍。

· p. 198 ·

Ti-Fe-B，Ti-Ni-B 以及有关系统在 4.5.3 节(“烧结”)以及 4.6.1 节(“金属基增韧”)中进行讨论。在 Ti-Fe-B 系统中未报道过三元相，它使得有可能用 Fe 作粘接剂来加工 TiB_2 基复合材料，尽管对准二元相图 TiB_2-Fe 有若干分歧意见(图 4-57 和图 4-58)，显然早先观察到反应产物在 TiB_2 分解产生 Fe_2B 是由于杂质碳存在的缘故(Sigl 和 Jungling 1992)。

与这种非常方便烧结系统相对比，Ti-Ni-B 相图包含不一致熔融三元相，标记为 τ，它具有 $Ni_{21}Ti_2B_6$ 组成以及一种 $Cr_{23}C_6$ 结构（图 4-54 和 4-55；Schöble 和 Stadelmaier，1965；Lugscheider 等，1980，1982）。由于 TiB_2 和 Ni 基合金之间反应的结果，此相形成涂层或者粒子增强金属。也发现其它过渡金属取代 Ti（例如 Zr，Hf，Nb，Ta）或粘接剂（例如 Co，Cr）。其它型式三元相也存在，例如 $M^IM^{II}B(\phi)$，$M_2^IM^{II}B_2(\omega)$，以及 $M^IM^{II}B_2$。耐火材料和特种硬质 M^IB_2 相与相对较软和脆的 $Mx^{II}By$ 相以及相应三元化合物处于平衡状态（图 4-60 和图 4-61）。图 4-20 代表 Ni-Ta-B 系统在 950℃时的等温截面（Lugscheider 等 1980）。

4.3.3.3 含有两种过渡金属和碳或硼的系统

对两种过渡金属和碳的相图特别感兴趣是在 W 和 Ti 以及作为这些战略金属的取代用于工具材料方面。固溶体形成可能带来好的抗氧化和抗腐蚀性，用液态金属来改进润湿、高温和磨损性能最佳化。对过渡金属-碳系统的卓越鉴定是由 Holleck（1984）报道的。

· p. 199 ·

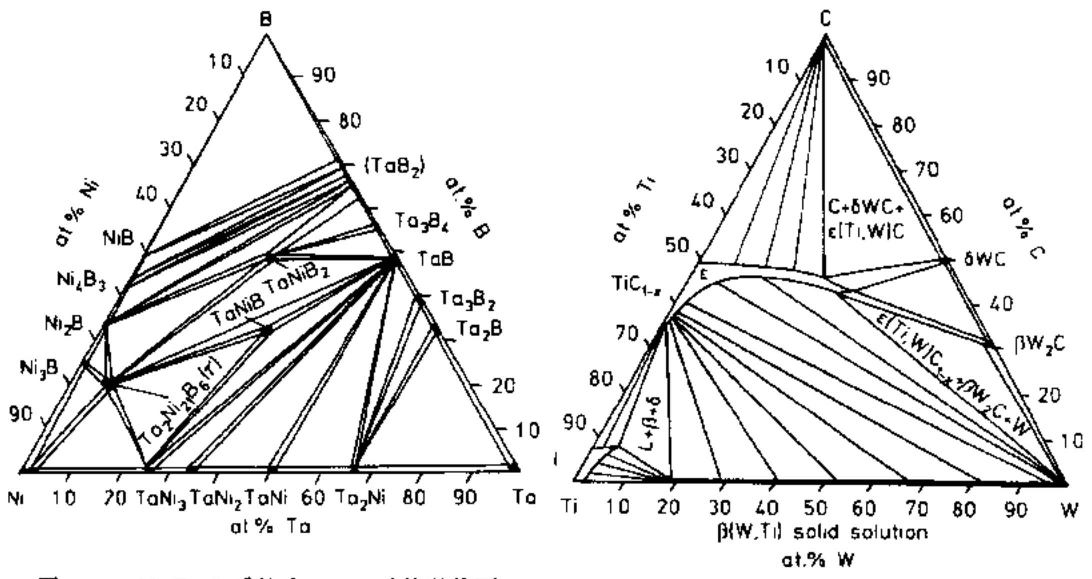


图 4-20 Ni-Ta-B 系统在 950℃时等温截面。单位：at%（Lugscheider 等，1980）

图 4-21 三元 Ti-W-C 系统在 1750℃时等温截面。单位：at%（Rudy，1973）

关于 Ti-WC 系统的某些基本实验工作是由 Nowotny 等（1954）和 Rudy（1973）完成的，无三元相存在。给出相图有立方面心 TiC_{1-x}相宽均匀相区延伸到六方 WC 方向（图 4-21）。在 2535℃以上在 TiC_{1-x}和相应亚碳化物 WC_{1-x}之间有一完全混溶区（图 4-22）。根据 Rudy 等（1965），此固溶体具有一致熔点 3130℃，接近组成为 $(Ti_{0.56}W_{0.44})C_{0.75}$。低于 2535℃，均匀区范围取决于温度，下降到大约 50mol%WC 是在 1400℃（图 4-23 和图 4-24）。类似行为于立方面心一碳化物在高温下具有完全固溶性，观察到下述系统具有不混溶性的最高温度给出在括弧中：Ti-Zr-C（2050℃），Ti-Hf-C（1850℃），Ti-Mo-C（1860℃），Zr-Mo-C（1860℃），Hf-W-C（2530℃），V-Nb-C（1480℃），V-Ta-C（1330℃），V-W-C（2530℃），Nb-Mo-C（1860℃），Nb-W-C（>2530℃），Ta-Mo-C（>1860℃）以及 Ta-W-C

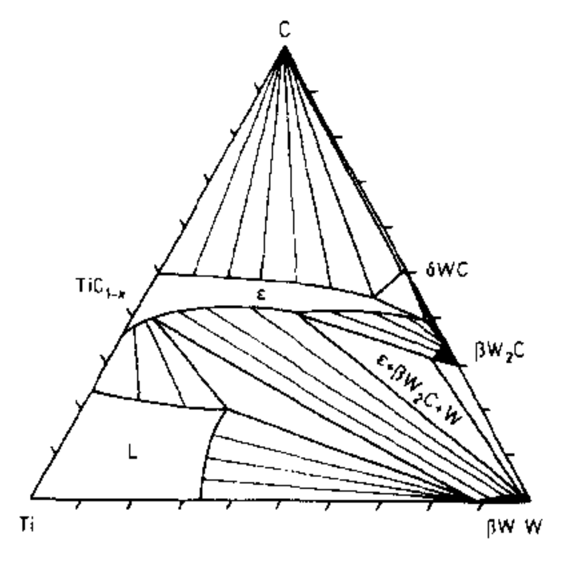


图 4-22　三元 Ti-W-C 系统在 2500℃时等温截面。单位：at%(Rudy,1973)

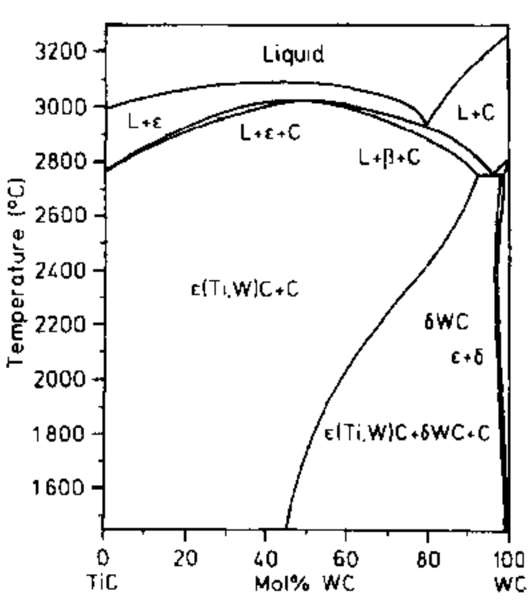


图 4-23　假二元 TiC-WC 截面的等值线。单位：mol%(Rudy,1973)

(>2530℃)。Mo-W-C 系统是一特殊情况，六方一碳化物 MoC 和 WC 在低于 1180℃时是完全溶解(图 4-25,Rudy 等,1978)。在所有温度范围内一碳化物完全固溶性有如下系统：Ti-V-C,Ti-Ta-C,Zr-Hf-C,Zr-Nb-C,Zr-Ta-C,Hf-Nb-C,Hf-Ta-C 和 Nb-Ta-C。亚碳化物 $(M^{I}M^{II})_2C$ 固溶体的形成可用同样方法来描述。它们可以完全混溶的系统有：V-Nb-C,V-Ta-C,V-Mo-C,V-W-C,Nb-Ta-C,Ta-Mo-C(>2230℃),Ta-W-C(2530℃)和 Mo-W-C。在二元系统中，特别是在 M_2C 相间没有准二元平衡区，一碳化物中的一个与其它过渡金属处在平衡时多少有向均匀区范围扩展的趋势(例如在 Ta-W-C 和 Nb-Mo-C 系统)。在

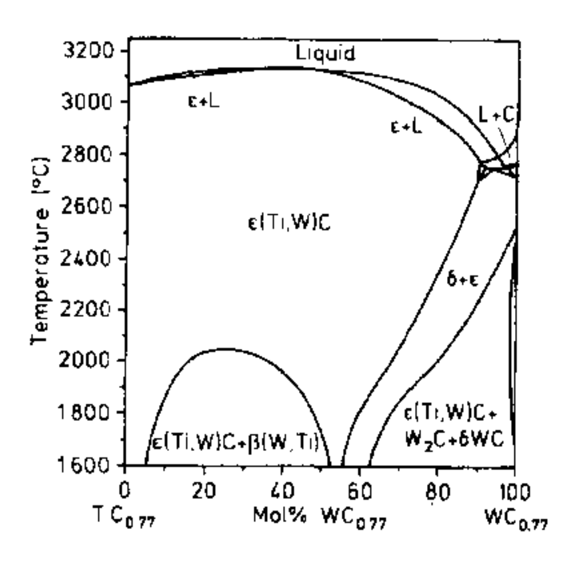


图 4-24　假二元 $TiC_{0.77}$-$WC_{0.77}$ 截面等值线。单位：mol%(Rudy,1973)　(注意：Σ-(Ti,W)C 固溶体在高温时延伸)

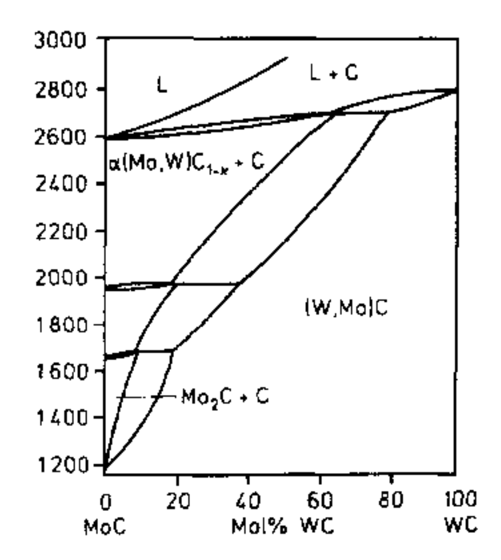


图 4-25　假二元 MoC-WC 截面等值线。单位：mol%[高温降低了(W,Mo)C 的固溶性(Rudy 等,1978)]

较低温度降低相互溶解度以及非混溶性区间通常对改进合金的力学性能是有兴趣的。通过特定相的沉淀使过饱和混晶的硬化和原位增强，而该特定相在低温时是稳定的。对上述系统中大部分都已进行研究过。

• p. 200 •

含 Cr 三元系统没有可比较的固溶性，因为 Cr_3C_2，Cr_7C_3 和 $Cr_{23}C_6$ 没有一象征性结构能非常好溶解于立方而心主点阵中。它们形成相对低熔融准二元低共溶系统(图 4-26，Rassaerts 等，1966)。

• p. 201 •

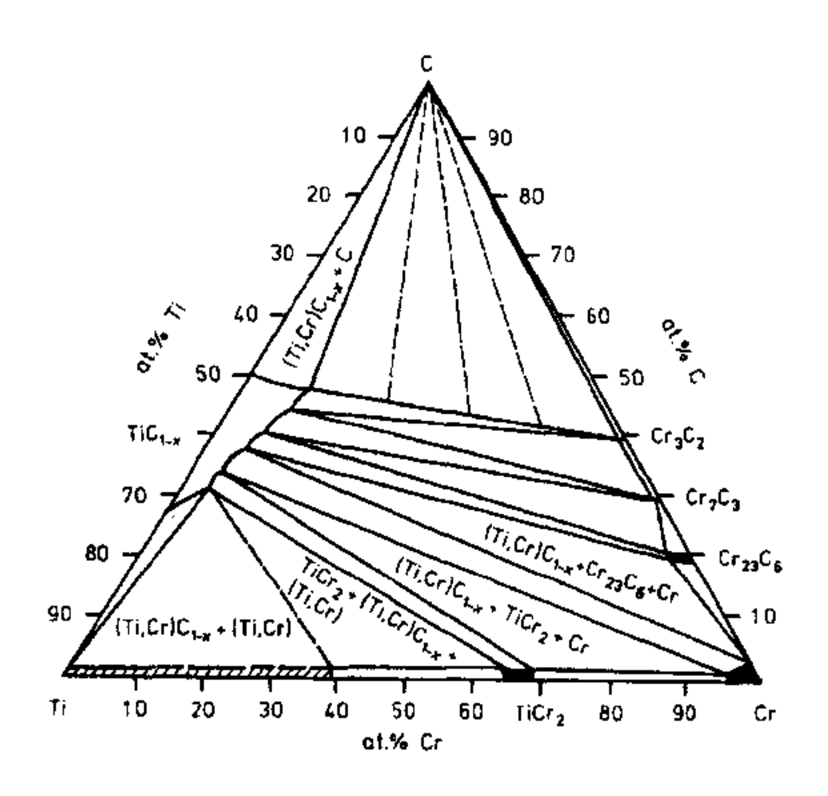


图 4-26 三元 Ti-Cr-C 系统的等温截面在 1550℃。
单位：at%(Rassaerts 等，1966)

完全集中于一碳化物相互固溶性，研究准三元系统来完善均匀区的可能极限以及在非混溶区间中相沉淀的机会。下述系统数据可置利用，TiC-HfC-MoC(Rogl 等，1977a)，TiC-HfC-WC(Rogl 等，1977b)，VC-ZrC 与 TiC，TaC 以及 NbC(Norton 和 Mowry，1951)，TiC-HfC-WC(Kiefler 等，1977)，以及 Hf-VC 与 MoC 和 WC(Rogl 等，1977c,d)。作为假四元系统 Mader 等(1977)研究了 WC-TaC-TiC-VC 中一碳化物的互作用。

对于过渡金属硼基三元相图曾经与碳化物相同理由被研究过。一碳化物质的出色地位是与一有 AlB_2 结构的二硼化物相类似的。它具有高硬度和高熔点，由于相同晶体结构；大部分过渡金属二硼化物被认为可溶的(Post 等，1954；Kuzma 等，1969，Pasto1977，Zdanrowski，1987；Telk 等，1992)。然而，精确实验数据较少且不易利用。带有不混溶间隙的完全固溶性被证实的 TiB_2-CrB_2 系统(图 4-71)有限溶解性以及从 TiB_2-WB_2 和 CrB_2-WB_2 系统中被观察到大均匀区(图 4-72)。

4.4 材料制备

4.4.1 碳化硅的制备

碳化硅在19世纪初首先被Berzelius合成,他报道此事于1810年。然而工艺上的重要性被Cowless和Cowless(1885),Moisson(1891,1899),Acheson(1892,1893a,b)以及Schutzon Bergen(1893)所承认,后者用C还原SiO_2,由元素来制备("Caborundum"),以及熔融Si-有关灰铸铁中晶化而成。自然界,α-SiC偶而发现与金刚石伴生于Canyon Diablo型铁陨石中称之为碳硅石(Moissanite)。其它发现是波美(Boehemian)火山角烁岩以及西伯利亚的金伯利岩石(Siberian Kimborlites)。立方β-相在美国的格林河(Green-River)区发现过。

4.4.1.1 工业规模生产

碳化硅工业生产是用碳热还原过程来进行的,即所谓"Acheson process"(Acheson,1883a,b;Mehrwald 1992)。大约每年700,000t碳化硅是用熔融石英砂或破碎过石英岩(58%-65%)、石墨、石油焦或无灰无烟煤(35%-42%)、氯化钠(1%-2%)以及木屑(0.5%-1%)作为添加剂在于2000-2400℃用电阻炉生产:

$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO - 119\text{kcal} \quad (4\text{-}1)$$

(相应于2970kcal/kg SiC,528kJ/mol SiC)

• p.202 •

起始材料也可以用米糠,它含20wt%SiO_2(Lee和Cutler,1975;Krishnarao等,1991)。此工艺要求7—12MW·h/t电能,其中只有37%是消耗在形成SiC,而63%是热损失。炉子是由一可移动耐火砖墙组成,长10-20m,宽、高3-4m。可容纳400t石墨电极,放在二端(图4-27)。结晶块包括最初混合大块原材料。电极被一线状结实堆积石油焦或重结晶石墨所贯通,称之为核。CO释放以及其它副产物挥发,除气通道是由堆叠结晶块提供的。核芯和热反应从内部开始逐步移向炉子的外部。从核芯开始是最纯(绿色)材料,随着碳、铝和其它杂质含量的增加(黑色),可分清若干区,尽管石英还原反应发生在1550-1750℃之间,温度升到2200-2400℃,由于气相反应生长成粗SiC晶体。在这些非常高温度下包含Si,SiO,CO和CO_2的Boadouard平衡是活性的,它提供了局部自纯化过程(Miller等,1972;Miller等,1979;Schei和Larsen,1981;Filsinger和Bonrrie,1990):

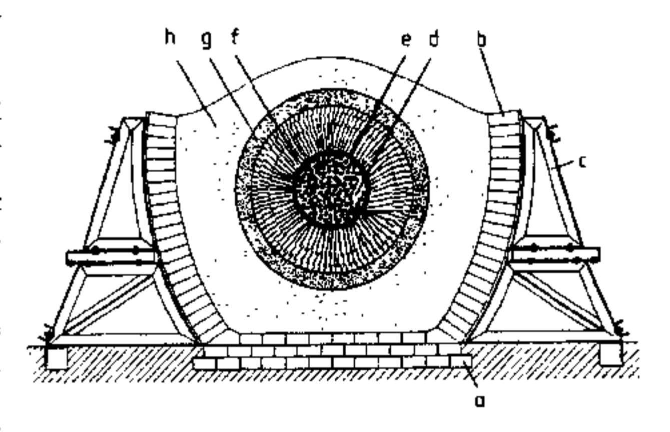


图4-27 常用的Acheson炉子的简图(Oel等,1990)。a,b:底和壁用耐火砖或混凝土构成;c:壁支撑;d:煤/石墨电极(芯材料);e:SiC圈作为电子耦合;f:有挥发副产物的内部反应带;g:反应区外壳;h:未反应原材料混合物

$$SiO_2 + 3C \xrightarrow{1550-1750℃} SiC + 2CO \quad (4\text{-}2)$$

$$SiO_2 + CO \longrightarrow SiO(g) + CO_2 \quad (4\text{-}3)$$

$$CO_2 + CO \longleftrightarrow 2CO \quad (4\text{-}4)$$

$$SiO(g) + 2C \overset{1527℃}{\longleftrightarrow} SiC + CO \quad (4\text{-}5)$$

$$2SiO_2 + SiC \xrightarrow{1625\text{-}1900℃} 3SiO(g) + CO \quad (4\text{-}6)$$

$$SiO_2(l) + Si(l) \xrightarrow{1823℃} 2SiO(g) \quad (4\text{-}7)$$

$$SiO(g) + SiC \xrightarrow{1980℃} 2Si(g) + CO \quad (4\text{-}8)$$

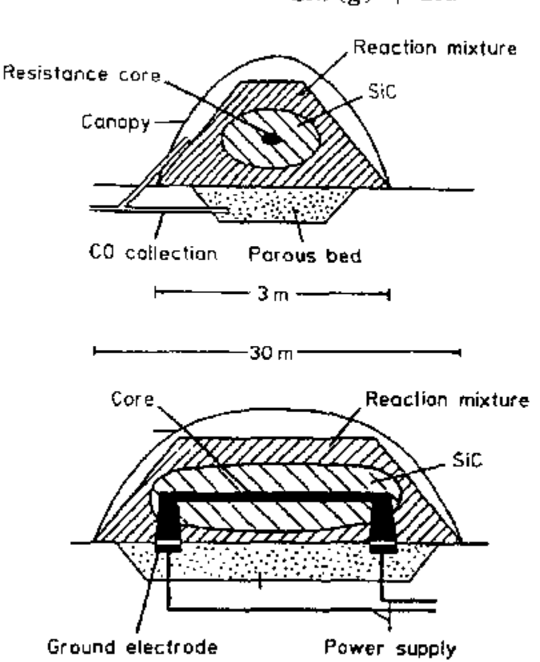


图 4-28 Elektroschmelzwerk Kempten 公司 Acheson 炉构成，带有 CO 回收以及固定在基础上的电极(Schwetx，1987)

Elektroschmelzwerk Kempten 发展的工艺使 CO 气的几乎完全回收。该工艺于底部采用平面电极，起始材料混合后堆叠于上(图 4-28)。整个装置最后被一塑料膜覆盖，它可被产生的 CO 气体所吹起。反应气体被收集及用于能量转换(Schweetx，1987)。

经过 40h 反应，产生一般是 50t 块状大晶体尺寸 α-SiC(晶体尺寸数毫米至数厘米)，同时含杂质 C(Wecht，1977)。在炉子较冷部位(称为 Siloxicon)有不完全反应的表层材料被移去再加到下一循环时用。接近芯部的反应材料可分成 3－5 种不同品质，经破碎和磨细到所需粒度尺寸。用于陶瓷材料还须随后洗涤和过滤，以排除金属杂质，残余石墨在接近 400℃时被氧化掉。氧化层可用氢氟酸洗涤除去。

• p. 203 •

立方 β-SiC 最先是用 G. E.(通用电气公司)工艺来制备(Prener，1960)，起始采用蔗糖水溶液和硅凝胶，经过脱水，碳和石英紧密地混合，电热还原反应所需温度因而可低到 1800℃。

4.4.1.2　高纯材料

高纯 SiC 单晶、晶须或粉末是由元素、硅熔融液以及由气相反应包括 Si(g)、硅烷或四氯化硅来合成，例如：

(a) 由元素固相反应或在惰性气氛中升华作用

$$Si(s) + C \xrightarrow{>1300℃} \beta\text{-}SiC \quad (4\text{-}9)$$

$$Si(g) + C \xrightarrow{>2500℃} \beta\text{-}SiC \quad (4\text{-}10)$$

(b) 与甲烷进行气相反应

$$Si(g) + CH_4 \xrightarrow{\text{电弧}} SiC + 2H_2 \tag{4-11}$$

(c) 硅烷在氢气中

$$SiH_4 + \text{含碳化合物} \longrightarrow SiC \tag{4-12}$$

(d) 四氯化硅与甲苯或其它碳氢化物于氢气中气相反应

例如甲烷，乙烷或三氯甲烷

$$SiCl_4 + C_6H_5 - CH_3 \xrightarrow[H_2]{1200-1800^\circ C} SiC + 4HCl(+C) \tag{4-13}$$

4.4.1.3 有机金属前驱体

实验室规模生产可采用来生产极其精细材料包括单体的，有机金属化合物将它们在真空、氢或惰性气氛中在相对的低温度下进行热解来生产。作为无游离碳 SiC 的合成，起始用前驱体是十分重要的，因为它们有接近于 Si/C 比等于 1。适当工艺是：

(a) 二氯甲基硅烷或三氯甲基硅烷

$$CH_3SiHCl_2 \xrightarrow{1000-1500^\circ C} SiC + 2HCl + H_2 \tag{4-14}$$

$$CH_3SiCl_3 \xrightarrow{>1100-1900^\circ C} SiC + 3HCl + H_2 \tag{4-15}$$

· p. 204 ·

低于 1400℃，得到多晶材料以及涂层，然而高于上述温度能够生长产出化学计量的单晶和晶须(Brenner，1960；Bonnke 和 Fitzer，1966)。不同工艺关于纤维和层叠的加工包括动力学数据已经被 Fitzer 等(1987)广泛报道过。

(b) 甲基硅烷，四甲基硅烷或其它有机聚硅烷的热解。

(c) 1,2,1,2,3,3,3-环庚烷-2-二烯基三硅烷

$$\begin{array}{ccccccc} & CH_3 & CH_3 & & CH_3 & & \\ & | & | & & | & & \\ H_3C- & Si- & Si- & - & Si- & CH_3 & \rightarrow SiC + C + CH_4 \\ & | & | & & | & & \\ & CH_3 & CH & & CH_3 & & \\ & & \| & & & & \\ & & CH_2 & & & & \end{array} \tag{4-16}$$

(d) 四苯基硅烷

Ph_4Si(Ph＝苯基)　　(6％－50％得率)

(e) 二苯二丙烯基硅烷

$Ph_2Si(CH_2CH{=}CH_2)_2$　　(3％－15％得率)

(f)三苯基乙烯硅烷

$Ph_3-Si-CH{=}CH_2$　　(2％－69％得率)

(g)苯基三甲硅烷

$PH-Si(CH_3)_3$　　(1％－27％得率)

(h) 三苯基硅烷

Ph_3SiH　　(1％－15％得率)

自从 1974 年详细研究了聚合化的有机金属化合物的模压和热解，一种有效方法用来制备连续纤维，涂层以及体材料或复合 SiC 材料，即一种“非陶瓷工艺”得到发展，该法避免采用粉末路线。在涂层和体材料中，采用热解的优点是如果残余碳能避免的话则可获得

高纯度，工艺可在相对低温度下进行以及得到高表面质量的近净尺寸部件。进一步所得材料通常是无定形，可在 1800℃以上晶化。因而设计所希望晶粒尺寸的显微结构可通过退火处理来达到。不利之处是产量小，热解副产品例如甲烷、氢、氯化氢酸氨以及其它产物的挥发，由此而产生高气孔率或使陶瓷坯体断裂。另一困难是不易控制产物的化学计量，即易导致游离 C 的过剩。

SiC 合成起始材料是聚碳硅烷、聚硅烷和聚碳氧硅烷（例如 Yajima 等，1981；Schilling 等，1983）。

$$\left[-\mathrm{Si(CH_3)(H)}-\mathrm{CH_2}-\right]_n \qquad \left[-\mathrm{Si(Ph)(CH_3)}-\mathrm{Si(CH_3)(CH_3)}-\right]_n \qquad \left[-\mathrm{Si(R)(R)}-\mathrm{O}-\right]_n \tag{4-17}$$

(Polycarbo-silane) 聚碳硅烷　　(Polysilane) 聚硅烷　　(Polycarbo-siloxane) 聚碳氧硅烷

· p. 205 ·

SiC-Si3N4 复合材料曾经被合成：

(a) 聚硅氮烷(Polysilazanes)(Verbeek，1974)

$$\left[-\mathrm{Si(R)(R)}-\mathrm{N(R)}-\right]_n$$

(b) 碱式三硅氮烷(Alkalenetrisilazane)　　(10%－20%得率)

$$\left[-\mathrm{N}-\mathrm{Si(CH_3)_2}-\mathrm{N}(\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2})-\mathrm{Si}-\mathrm{N}-\mathrm{Si}-\mathrm{N(CH_3)_2}-\right]$$

(c) N，N-二苯基四苯基环二硅氢烷(N，NDiphenyltetraphenylcyclodisilazane)(5%－15%得率)

$$\mathrm{Ph_2Si}(\mathrm{N\text{-}Ph})_2\mathrm{SiPh_2}$$

(d) N-6，9-双(三甲基甲硅烷基)腺嘌呤(N-6，9-Bis(trimethylsilyl)adenine)(得率 1%－33%)

$$[-\mathrm{Si(CH_3)_2}]_n-\mathrm{C}\ (\text{ring: C, N, CH, C, N, C})-\mathrm{N(C)}-\mathrm{Si(CH_3)_3}$$

(e) 双(二乙基氨基)二甲基硅烷(Bis(diethylamino)dimethylsilane)

$(CH_3)_2Si[N(CH_2CH_3)_2]_2$

(f) 1,1,3,3-四甲基二硅氮烷(1,1,3,3-Tetramethyldisilizane)

$$\begin{array}{c}(CH_3)_2Si-N-Si(CH_3)_2\\ \quad\ \ |\quad\ \ |\\ \quad\ \ H\quad H\end{array}$$

作为 Si-B4C 复合材料的前驱体是：

(a) 碳硼烷-硅氧烷(Carboran-siloxane)(60%－65%得率)

$$\left[\begin{array}{l}\quad\ \ |\\ CH_3-Si-CH_3\\ \quad\ \ |\\ (BB_8C_2B)\qquad C_6H_5\\ \quad\ \ |\qquad\qquad |\\ H_3C-Si-O-Si-O-\\ \quad\ \ |\qquad\qquad |\\ \quad CH_3\qquad C_6H_5\end{array}\right]_n$$

(b) 聚(硼二苯基)硅氧烷(Poly(borodiphenyl))siloxane(43%得率)

$$(CH_3)_3-Si\left[\begin{array}{c}phBH_2\\ |\\ O-Si-O\\ |\\ phBH_2\end{array}\right]_n Si-(CH_3)_3$$

由聚碳硅烷制备无裂纹陶瓷坯体已经解决通过二氯二甲基硅烷和二氯甲基乙烷基硅烷在 Na-K 合金于 68℃时转换而成，得率为 94%。产品包括一不溶解和一不熔的聚碳硅烷与反应的乙烯族加工成预成形，然后在 1100℃进行热解，最终产品是块体无定形 SiC 部件，其硬度 Hv18.5GPa(Redel 等，1990)。与晶体 SiC 相比较无定形 Si 具有相当低价值归因于残余碳存在。类似工艺(Riedel 等，1992)，不熔黑色聚硅氮烷的合成由在 350℃、3h 热处理商业聚硅氮烷而得。不可熔黑色聚硅氮烷的形成是由于交联反应：

$$m\{RSiH-NH\}_n \xrightarrow{350℃} \{RSiH-NH\}_n\{RSiH\}_m + \frac{m}{2}H_2 \qquad (4\text{-}18)$$

随后产品被球磨成粉状和冷等静压成型。这种有机金属素坯的热解如在 1000℃氩气氛中进行，产生一无定形碳氮化硅材料，其组成为 $Si_{1.5}N_{1.35}C_{1.0}$。在氨气氛下，可获得一纯净无色 Si_3N_4，晶化始于 1200℃，合成的陶瓷材料几乎致密和无裂缝，因为挥发热解产物能容易通过素坯开口气孔排出。

• p. 206 •

另一方法起始于聚硅倍半噁烷(polysilsesquioxane)，其一般式是$(RSiO_{1.5})_n$，具有 R＝H,CH_3,C_6H_5 和 $CH=CH_2$，与反应金属钛填充剂混合限制气相热解副产品强烈释放成氢，氢由于它的小离子尺寸(Greil 和 Seibold，1993)而易扩散，此工艺称之为“活性填充剂控制热解”。聚合物化合物和填充金属在 200℃成型以及退火 60min，由于额外机理使其在素坯内发生交联反应，例如乙烯取代聚硅氧烷。

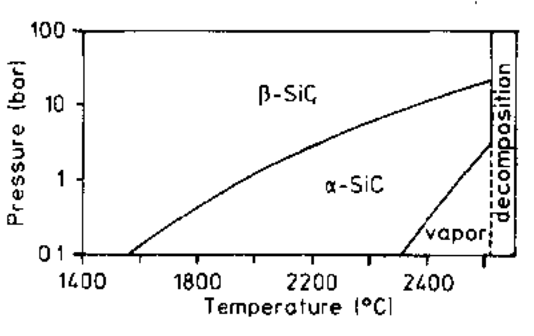


图 4-29 气氛压力对 α-和 β-SiC 多型体形成的影响(Ryan 等，1968)

$$\text{H}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}- + -\overset{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}}{\underset{|}{\text{Si}}}- \xrightarrow{200^{\circ}\text{C}} -\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}- \tag{4-19}$$

得到的无气孔，素坯件能方便进行加工。在900—1400℃，1h热解前驱体转换成SiC，C和CH_4。因为C和CH_4与金属充填物如钛反应生成TiC，只有氢被释放出，无气孔或裂缝出现。作为额外的好处是弥散的TiC可作为补强相。几乎完全致密接近形状尺寸产品能生产尺寸可达40mm。也可能用其它反应充填物如硅化物以及惰性材料，例如过渡金属碳化物或硼化物以纤维或板状粒子填充，它们能降低收缩直到零。

4.4.1.4 碳化硅合成过程中多型体形成

由气-液-固机理或Lely工艺及相关方法获得α-SiC，温度范围为2300—2700℃，然而β-SiC则从熔融Si中生成，或用氢还原有机硅烷在温度低于2000℃下更有利于生成。在2100—2300℃间热处理β-SiC不可转变成α-多型体。与一般情况不同，它表明α-SiC可能是高温型。某些α-SiC也可以在低温1300—1600℃时形成，例如，由甲基三氯硅烷(CH_3SiCl_3)热分解产生2H-晶须(Merz和Adamskn，1959；Merz，1960)，或由扩散溶剂工艺生产。另一方面，β-SiC 2600℃以上也曾获得过(Scace和Slack，1959)，Ryan等(1968)声称气压稍超过，在任何温度下均有利于β-多型形成。再者，杂质如铝、氮或硼可能影响到螺位错或堆叠缺陷的产生，它们也可影响到多型体。Kistler-De Coppi和Richarz(1986)指出粒子尺寸和形状也必须加以考虑。图4-30提供了某些温度/工艺关系及二种多型的稳定区域(Ryan等，1968)。其它综合处理多型体稳定性也可以从Verma和Krishna(1966)报

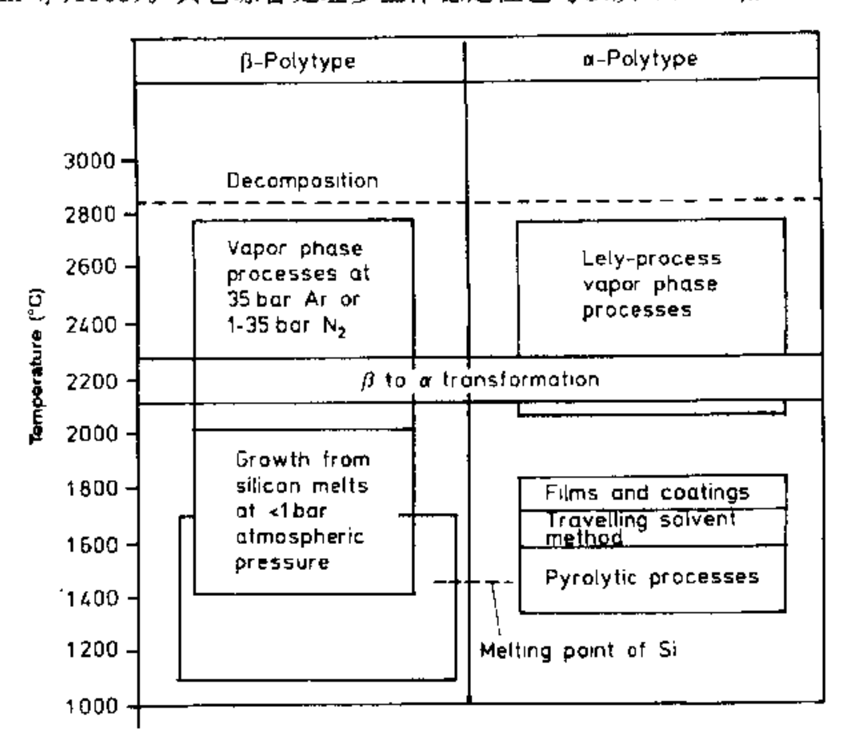


图4-30 α-和β-SiC稳定区的温度-工艺关系(Ryan等，1968)

告中找到。多型相变以及其它反应工艺与烧结现象和重要显微结构关系将在 4.5.2.4 节中详细讨论。

4.4.2 碳化硼的制备

• p. 207 •

碳化硼首先是由 Joly(1883)以及标记为 B_6C 的由 Moisson(1899)制备出。1934 年，Ridgeway 建议组成为 B_4C，但至今其仍处在有争议讨论中(见 4.2.1.1 节)。

4.4.2.1 工业规模生产

碳化硼工业规模生产是用氧化硼与石墨或石油焦的碳热还原法，即

$$2B_2O_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6CO\uparrow \quad (4\text{-}20)$$

其工艺是在巨大电弧炉或电阻炉中进行，与 Acheson 工艺相接近。反应发生在 1500—2500℃之间，是强烈吸热反应需要 1812kJ/mol 即 9.1kW • h/kg(Lipp，1965，1966a)，因为有大量一氧化碳生成(接近 2.3m^3/kg)，反应按方程(4-20)进行，有利于 B_4C 生成。氧化硼和一氧化碳的挥发二者在原材料混合物内产生一内部 Bondomard 的平衡。因而有助于一自蔓延纯化过程，它可表达为

$$B_2O_3 + 3CO \rightarrow 2B + 3CO_2 \quad (4\text{-}21)$$

$$2CO \leftarrow\rightarrow CO_2 + C \quad (4\text{-}22)$$

$$4B + C \rightarrow B_4C \quad (4\text{-}23)$$

炉子通常从外部加以冷却以限制挥发物的损失，因而外覆盖物保持不反应，芯部包含相对高纯块状碳化硼(总金属杂质<0.5wt%)，可重复的化学计量(B/C=4.3，Schwetz 和 Kardnck，1991)，以及百分之几的残余石墨。大块被粉碎以及磨成最终晶粒尺寸。

• p. 208 •

一类似工艺具有较低生产率用来合成高纯、可控制化学计量的 B_4C，在 1600—1800℃范围内，硼酸与乙炔碳黑、1，2-亚乙基二醇、或高纯糖在排气管炉中反应

$$4H_3BO_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6H_2O + 6CO \quad (4\text{-}24)$$

获得 0.5—5μm 尺寸粉末(Dufek 等 1976)。

采用放热镁热还原法在碳黑存在下氧化硼能转变或碳化硼，温度为 1000—1800℃ (Gray 1980)

$$2B_2O_3 + 6Mg + C \rightarrow B_4C + 6MgO \quad (4\text{-}25)$$

此工艺用单点点火或在碳管炉氢气氛下完成。问题是氧化镁、硼化镁以及未反应金属镁的除去，它们通常可用 HCl 或 H_2SO_4 分离出。因为 MgO 作用如晶粒生长阻止剂，亚微米粉末的 Mg 化合物作为唯一杂质产生(Schwetz 和 Lipp，1985；Thevenot，1990b)。进一步用高温真空处理来化学提纯，然而将引入不希望的粒子粗化。在发达国家 1990 年碳化硼年生产大约接近 500—600t。

4.4.2.2 高纯材料

实验室规模生产，碳化硼也能合成高纯粉末或涂层：

(a) 元素在 2500℃下电弧熔融或在 1100℃以上自蔓延合成

$$4B + C \rightarrow B_4C \tag{4-26}$$

(b) 在氢气氛中碳存在下三氯化硼用化学气相沉积法还原

$$4BCl_3 + 6H_2 + C \rightarrow B_4C + 12HCl \tag{4-27}$$

(c) 三卤化硼与甲烷或四碘化碳作为碳载体在高频炉中热解制造

$$4B(Cl,Br)_3 + CH_4 + 4H_2 \xrightarrow{900-1800^\circ C} B_4C + 12HCl(HBr) \tag{4-28}$$

$$4BI_3 + CI_4 \xrightarrow{900-1100^\circ C} B_4C + 3\frac{1}{2}I_2 \tag{4-29}$$

后面的一个方法得到富硼固溶体含有最高达 20.4at%C。

根据(C)法非常细的碳化硼，球状大小为 20－30nm 可用化学气相沉积法来制备。在 $Ar\text{-}H_2\text{-}CH_2\text{-}BCl_3$ 气氛下用射频等离子生产化学计量介于 $B_{15.8}C$ 和 $B_{3.9}C$ 之间(Mckinnon 和 Reuben，1975；Ploog，1974)。也可用类似气体混合物与乙炔或无乙炔情况下采用激光诱导热解来制备纳米尺寸粒子(Kundsen，1987)。曾用含硼聚硅烷的热解同样成功地来生产 B_4C 和 SiC 的复合材料(Walkev 等，1983)。

用热解法生产亚微米粉末的主要问题是低产率高生产费用，以及很难避免游离碳存在。高纯和精确组成的优点受到限制是由于活性极大的比表面暴露于空气中而带进氧。

• p. 209 •

4.4.3 过渡金属碳化物的制备

在工业规模基础上生产过渡金属碳化物可用氧化物或氢氧化物与碳黑一起在大型感应 1500－2000℃之间发生烧结一碳化或者在 2000－2200℃(TiC)真空或氢气氛下生产

$$TiO_2 + 3C \rightarrow TiC + 2CO\uparrow \tag{4-30}$$

其它氧化物还原工艺是铝热法以及少见的硅热反应法。用电弧熔融或感应熔融在熔点以上发生反应。只有混合碳化物具有相对低的熔化温度[例如(Cr，Mo)C，(V，Ta，Nb)C]或低共熔混合物(例如 WC/W_2C)通常用此法生产。较纯的由熔融得到的碳化物是由辅助槽技术(溶剂工艺)法制备通过在不溶液态金属中含碳化物的溶解和重结晶。熔融温度范围在 1700－2000℃间；通过冷却和对金属基体酸处理得到尺寸为 100－1000μm 的精制碳化物结晶体。

高纯碳化钨(WC)，碳化钼(Mo_2C)和碳化铬(Cr_3C_2)可用金属与炭黑在氢或真空条件下温度 1400－1600℃之间发生强烈放热反应来生产。Ti，Zr，Hf 和碳黑的粉状混合物是可燃的。过渡金属碳化物的固溶体可以通过在 1600－1800℃之间进行均匀热处理来获得。最近发展包括来自于用原材料白钨矿($CaWO_4$)与钨氧化物作为中间产品来直接生产钨和碳化钨。

在综合方法中，氧化物和金属混合物碳化。回收的金属块用氢化处理变脆、破碎和磨细。随后加入金属氢化物进行碳化，因此低档商业金属碳化物通常采用大量再生材料来制备，总碳化钨生产估计接近 12000t/年。

化学气相沉积法生产化学纯粉末或涂层使用易挥发的过渡金属氯化物的反应：

(a)四氯化钛和甲烷在加热线下转换

$$TiCl_4 + CH_4 \xrightarrow[1600-2000^\circ C]{H_2} TiC + 4HCl \tag{4-31}$$

(b) 四氯化钛与乙炔在氢等离子体中的分解

$$TiCl_4 + 1/2C_2H_2 + 3/2H_2 \rightleftharpoons TiC + 4HCl \tag{4-32}$$

(c) 三氯化钛与金属铝粉及炭黑之间反应

$$TiCl_3 + Al + C \xrightarrow{700-1100℃} TiC + AlCl_3 \tag{4-33}$$

所有这些反应是强烈吸热的。在(a)和(b)中 MC 的生成是通过 CH 基团，它作为甲烷和乙炔热介的产物发生的，产物颗粒大小在 10－100nm。

最近，通过有机金属前驱体的制备路线日益增加兴趣。目标是合成高纯，细晶粒粉末或者是预合金化的复合粉体、纤维、涂层甚至块体材料。

· p. 210 ·

作为碳化钛的可能前驱体有：

——Ti^{2+}；titanocene 和它的衍生物：

$C_{p2}Ti(CO)_2$，$C_{p2}Ti(PMe_3)_2$，

$C_pTiPh \cdot 2OEt_2$和 Ph_2Ti

——Ti^{3+}：$(C_{p2}TiPh)_2$，$C_{p2}TiMe$

——Ti^{4+}：Cl_xTiR_{4-x}

Cp＝Cyclopentadienyl 和 Me＝甲基

4.4.4 过渡金属硼化物的制备

金属硼化物的大规模生产主要发生在电炉中有如下高温反应：

(a) 金属氧化物，石墨或碳黑的碳热还原法为

$$MO_2 + B_2O_3 + 5C \rightarrow MB_2 + 5CO \tag{4-34}$$

碳热法产生含碳粉末以及适合于那些允许含碳<3wt%的材料。例如，TiB_2，ZrB_2 以及工业上重要的六硼化物 CaB_6 等由此法合成。

金属氧化物和碳或碳化硼反应，众知的碳化硼工艺为

$$2MO_2 + B_4C + 3C \rightarrow 2MB_2 + 4CO \tag{4-35}$$

$$M_2O_3 + 3B_4C \rightarrow MB_6 + 3CO \tag{4-36}$$

式中

$$M = 稀土元素$$

碳化硼工艺也可起始用金属碳化物、金属氢化物、氧化硼、碳化硼和碳黑的混合物

$$3MO_2 + B_4C + B_2O_3 + 8C \rightarrow 3MB_2 + 9CO\uparrow \tag{4-37}$$

$$MC + MO_2 + B_4C \rightarrow 2MB_2 + 2CO\uparrow \tag{4-38}$$

这些材料通常只含少量残余碳或碳化硼，而不含金属，因此是一种生产杂质少的硼化物的优良工艺技术。此工艺一般在隧道窑中 1600－2000℃真空或氢气中进行，也即是在硼的熔点以下进行。反应烧结过程得到高气孔率产品故易粉碎和磨细。另外可用金属或 B_4C 添加经多次真空处理可获得高纯产品，且可校正非化学计量，最终产品称之为“真空质量”。

(b) 铝热，硅热，镁热还原金属氧化物和硼酸混合物为

$$MO_2 + B_2O_3 + Al(Si,Mg) \rightarrow MB_2 + Al_2O_3(SiO_2,MgO) \tag{4-39}$$

通常产品包含残余金属或氧化物，因此必须通过酸洗来提纯，或真空处理纯化。

具有一定化学计量和晶体结构的高质量硼化物可由下述实验室规模方法来合成：

(a) 从元素或金属的氢化物在电弧或电阻炉中熔融，或者在烧结或热压过程中通过扩散来获得

$$M + 2B \rightarrow MB_2 \tag{4-40}$$

$$MH_2 + 2B \rightarrow MB_2 + H_2 \tag{4-41}$$

(b) 金属氧化物的硼热还原

$$MO_2 + 4B \rightarrow MB_2 + B_2O_2 \uparrow \tag{4-42}$$

· p. 211 ·

(c) 含硼或碳化硼与金属碳化物转换反应得到混合粉末或用粉末冶金致密化工艺进行，即烧结或热压-复合材料

$$MC + 2B \rightarrow MB + C \tag{4-43}$$

$$MC + 6B \rightarrow MB_2 + B_4C \tag{4-44}$$

$$2MC + B_4C \rightarrow 2MB_2 + 3C \tag{4-45}$$

(d) 含金属氧化物，氧化硼或硼酸再加碱土金属硼酸盐和氟化物的盐熔融电解。

(e) 熔融金属/硼溶于 Al，Cu，Sn 或 Pb 熔液中(辅助金属槽方法)。

(f) 金属卤化物和硼卤化物在氢气氛等离子条件下化学气相反应。然而此法得到的材料化学计量和结晶度可变化。

商业化工艺限制因素是比较高的元素硼的费用以及反应器中低的生产率。

4.5 碳化物和硼化物陶瓷的烧结行为

共价键材料的烧结通常比氧化物陶瓷或金属的致密更困难，不仅由于低的自扩散系数(晶界和体积扩散趋势较弱)、高的晶界能与表面能之比，以及特定组分的高蒸气压(强烈趋向于表面扩散和蒸发-凝聚)，而且由于它们对环境因素(例如烧结气氛、痕量杂质、粒子尺寸形状分布、温度梯度等)极敏感。最终密度即烧结后获得密度远低于理论密度现象是由于气孔封闭，不论提高温度或延长烧结时间都难以致密化，这种现象可经常在 B_4C，SiC 和 Si_3N_4 中观察到。理由正如 DeHoff 等(1966)，Greskovich 和 Rosolowski (1976)，以及 Prochazka(1989)所提出，烧结时比表面(致密化动力)减小，消耗在气孔增大和粒子粗化(Ostwald ripening)远超过晶界移动和气孔排除。图 4-31 表示关于比表面和密度百分数的所谓 DeHoff 图，其中理想致密化材料途径是由对角线表示

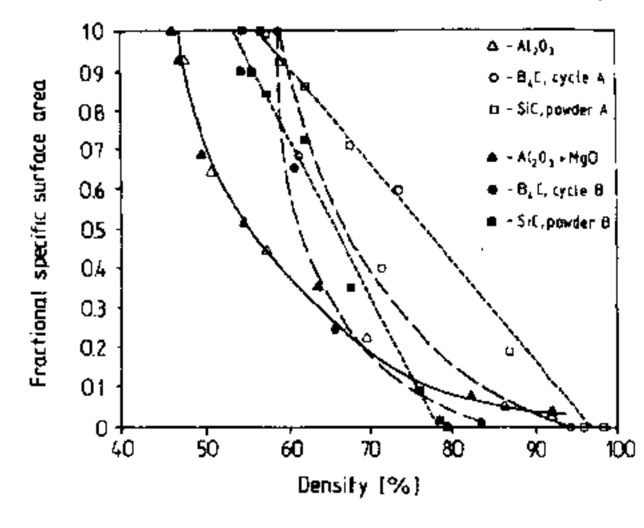


图 4-31 掺杂和未掺杂的 Al_2O_3，B_4C 和 SiC 陶瓷烧结行为的 De-Hoff 图(Prochazka(1989)

Al_2O_3,SiC,以及 B_4C 粉末。很明显,在烧结第一阶段,表面能非常快被消耗在晶粒粗化上(Prochazka,1989),因为颗粒长大 1 倍相应降低致密化速率为 10 倍,毋需怀疑在致密化达到之前气孔早已被封闭。因为气孔通过晶界运动最有利于排除,原则上产生一气孔尺寸分布低于一临界尺寸。在此之上气孔稳定或趋向生长(即对气孔收缩驱动力是≤0),在中速下引导晶粒生长,因而空位可能适合于从气孔表面排除。

• p. 212 •

总之,共价键材料烧结需要高复杂过程,许多技术参数最佳化取决于粉末质量、烧结添加剂以及炉子能力,因此在大多数情况下只能通过 Edisonian 方法来达到,根据 Prochazka(1989)的论点,这些材料的烧结并不比任何其它陶瓷困难,如果能驾驭就没有什么问题。

4.5.1 碳化硼的致密化

4.5.1.1 不含添加剂的无压烧结

纯化学计量的碳化硼极难致密化。由于高的共价键百分数(>90%),气相消除质量迁移机理如晶界和体积扩散在 2000℃以上,即温度接近熔点时变得更有效。在低温,表面扩散和蒸发— 再凝聚反应是主要机理,分别形成颈部(接触面增加),气孔聚集以及粒子变圆(降低了比表面),或者由于气相反应粒子的自形生长。Grabchuk 和 Kislyi(1976)证实主要是表面扩散区域从 1500℃延伸到 1800℃,然而在 1800℃以上发生挥发,硼是主要挥发物。只有以后的烧结机理造成陶瓷坯体收缩增加,然而因塑性变形趋势很弱,在晶界或体积扩散有效之前,阻止晶界滑移,低表面能妨碍了相当颗粒的重排或形状调节,倘使它们没有机械或化学激活的话,致密化即使亚微米粉末也不能由无压烧结达到完全。关于纯化学计量碳化硼的致密化的总前提是起始用非常细粉末(最好<<3μm),低的氧含量以及采用温度在 2250-2350℃范围内。在 2000℃以上快速粗化发生,通常造成不能排除的陷落的残余气孔。在碳化硼均匀区内许多组成的烧结参数以及获得的密度已经得出,例如 Adlassnig(1958)(2250-2300℃;80%-87%密度;2450℃>90%)和 Grabchuk 与 Kislyi(1974)(2300℃99,99.5%密度)用较细粉末。温度适当下降可以采用 2.45GHz 辐射的微波烧结来达到。经过 12 分钟 2000℃下处理获得 95%的理论密度(Katz 等 1988),然而与热压相比能量节约是非常低的。

• p. 213 •

起始粉末较小的例如<1μm,可能在较低烧结温度下得到较高最终密度,然而碳化硼随着比表面增大而变得易自燃,因而在处理时强烈吸氧将造成危险。

4.5.1.2 含添加剂的无压烧结

通过提高点缺陷或位错密度来提高晶界和体积扩散的活化作用,从而在较低温度下实现致密化是可能的:(i)用高能磨(砂磨)机械方法;(ii)用加入三价离子例如加入硼或铝来取代碳从而导致电子缺少和空位;(iii)引入烧结助剂使之移去碳化硼粒子表面的氧化层从而提高表面能,例如加入碳、碳化铝、碳化硅或有关化合物能阻止晶粒过度生长(Dole 和 Prochazka,1985)。其它方法可用熔点相对低的添加物以及对碳化硼有较好润湿性能从而通过熔体提供物质迁移的快速途径,形成液相烧结。致密碳化硼坯体也可用液相渗入高

多孔粉末坯体或于烧结陶瓷坯体来获得。

Kislyi Grabchuk(1975)报道在碳化硼均质范围内的富硼区通过点缺陷的产生使体积扩散提高。事实上,含硼添加剂的无压烧结产生相应收缩所需温度要比化学计量的 B_4C 低 300K。因为 Al 也可取代 C,类似机理可能是起作用的。据此,在 2100－2200℃用含 3%－15%,择优<1%Al 添加剂可获得 95%－99.2%理论密度(例如 Kriegesmann,1989),其它提供 Al 的烧结添加剂是 Al_4C_3,Al_2C_3 和 AlF_3(Lange 等,1980;Kanno 等 1987;Krigesmann 1989),也可用碳或氟化物作脱氧剂。由于碳化硼与金属反应形成金属硼化物和游离碳的热力学稳定性差,金属添加物的使用受到限制,除了 Cu,Zn,Sn,Ag 和 Pb 之外。然而 Mg,Cr,Co 和 Ni 曾被使用,但只有少量成功(Glasson 和 Jones,1969;Janes 和 Nixdorf,1966;Lange 等 1980),Stibbs 等(1973)提出添加 5－10wt%Al,Mg 或 TiB_2 在 2150－2250℃间可获得>99%密度。TiB_2,CrB_2 和 W_2B_5 添加物阻止晶粒生长由于钉扎效应或像 W_2B_5 在>2220℃情况下,如发生低共熔反应,则出现液相烧结(Zakhariev 和 Radev,1988)。亚微米粉末含有 1wt%Be_2C 添加剂的烧结,当烧结温度在 2200－2280℃之间可得到 94%密度(Prochazaka,1977)。

·p.214·

对碳化硼来说,唯一工艺上重要的烧结添加剂是碳,几乎同时由 Schwetz 和 Vogt (1977),Henney 和 Jones(1978),以及 Snzaki 等(1979)发现。其加入量从 1wt%－6wt%足以获得接近理论的密度。Schwetz 和 Grellner(1981)加入酚醛树脂(相当于 1wt%－3wt% C)到亚微米 B_4C 粉末中在 2150℃下获得>98%密度。烧结活性归之于由于氧化层被除去而增加的表面能。进而,残余石墨粒子曾被发现于晶界上,它可能阻止表面扩散及蒸发,也可能控制了晶界运动(Dole 和 Drochazaka,1985;Dole 等,1989),B_4C 含 6wt%添加物在 2220℃烧成得到 97%致密为 1－5μm 等轴粒子的显微结构,即无晶粒粗化发生。个别晶粒异常生长到 10－30μm,开始于 2235℃以上;在 2250℃、广泛的 Ostwald ripening 和孪晶中观察到,缺陷晶粒的局部生长超过 500μm 是由于低熔点杂质存在液相烧结过程所作的贡献(Dole 和 Prochazaka,1985)。

有机添加剂原位热解方法和酚醛清漆类(Novolaque-type)树脂热解成无定形碳由 Bougoin 等进行研究(1985)。前驱体方法的优点是碳分布均匀性改善,以及超细平均晶粒尺寸≤2μm。而且树脂在冷等静压条件下可以起到成型助剂作用或者作为注射成型塑化剂功能,因此复杂部件能方便加工以及随后热解和烧结。

结合添加剂,包括碳和一金属碳化物或硼化物的使用,可同时起到碳的脱氧效应和由金属提高扩散作用,或晶粒生长抑制以及非反应相的增强效应。如 B+C,SiC+C,SiC+Al 或 TiB2+C(Bougoin 等,1985;Grabchuk 和 Kislyi,1975;Oh 等,1985)Weaver(1982a,b)以 2wt%－40wt%SiC 以及 0wt%－10wt%Al 添加剂对相对粗(平均尺寸为 9μm)的碳化硼粉末进行烧结,达到>85%密度。类似于 Al_4C_3 加入分解,铝被非常均匀分散。由于蒸发和凝聚于多孔陶瓷坯体(Borchert 和 Kerler1975;Triegesmann1989),Schwetz 等(1983)起始用亚微米粉末制备复合材料,包括 9wt%－10wt%SiC,以及 1wt%－3wt%C 在 2000－2100℃可得到密度为 97%－99.7%。残余气孔用 HIP 后处理可以完全排除,处理温度在 1950－2050℃。C 和 SiC 二者也可同时以有机金属前驱体方式引入,例如用聚碳硅烷和酚醛树脂渗入一多孔 B_4C 坯体中随后再热解。Bougoin 和 Thevenot(1987)报道了含 5wt%

SiC 但不含游离石墨的复合材料的制备。在 2175℃、经 15min 烧结得到密度>92%，7.5wt%聚碳硅烷材料的显微结构显示相对大，小平面 B_4C 粒子(20～50μm)有封闭的气孔和局部 SiC 富集，液相烧结可能起作用，增加聚碳化烷量到 17.5wt%产生更均匀显微结构，可由β转变成α-板粒(50μm)来表征。

• p. 215 •

用含有液相的无压烧结研究过 Al-B_4C 和 B_4C-Si 系统。因为 Al 熔点低于 600℃，在稍高温度下就显示出一明显蒸汽压，平衡在 1000 和 1880℃间，此时液相 Al 是稳定的，与 Al 饱和的 $B_{12}(B,C,Al)_3$ 固溶体(图 4-32，Lukas 1990)不易被利用作液相烧结。此外 Al 和 B_4C 粉末颗粒二者表面均有氧化层，因面润湿问题必须加以克服。正如 Halverson 等(1989)指出，用液 Al 渗入素坯体或预烧结多孔 B_4C 体中更有效，因此生成材料是金属增强 B_4C 金属陶瓷而不是液相烧结 B_4C 陶瓷，将在以后章节中加以详述。

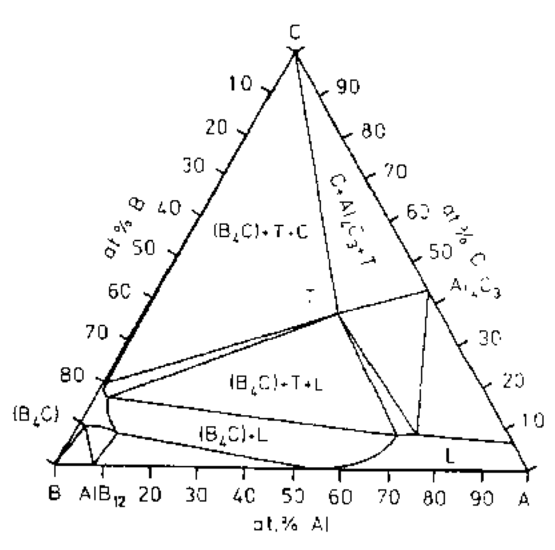


图 4-32 三元 Al-B-C 系统在 1600℃时的等温截面，根据 Lukas(1990)；液相 Al 和饱和 Al 的 $B_{12}(B,C,Al)_3$ 固溶体一起稳定

根据 B-C-Si 相图，B_4C 的液相烧结一般应是在 1560℃以上，含有富 B 的 Si 液体中可能发生(Telle 1990；Telle 和 Petzow，1987b)。起始粉末混合物是 B_4C，B 和 Si，首先结合是发生在 1380℃，该温度下 SiB_6 和 SiC 处在平衡状态因而可引起 B_4C 的部分分解。然而，1560℃以上一 $B_{12}(B,C,Si)_3$ 固溶体是与液相处在平衡状态(图 4-33)。更复杂的是，由于在加热下溶解和沉淀反应造成润湿性反复变化，最终致密化受到强烈阻止，由于 Si 的连续蒸发，它可造成排气通道从而形成开口气孔(图 4-34)。

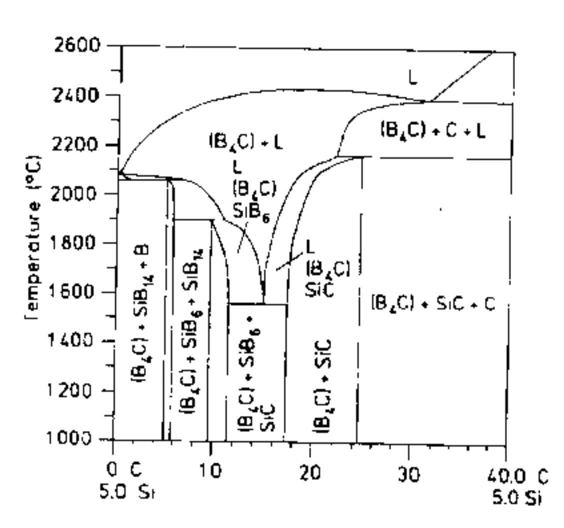


图 4-33 等值线穿过三元 B-C-Si 系统平行于 B-C 边在 5at%Si 处，$B_{12}(B,C,Si)_3$ 固溶体形成一三元低共熔体和液相 Si(B)

• p. 216 •

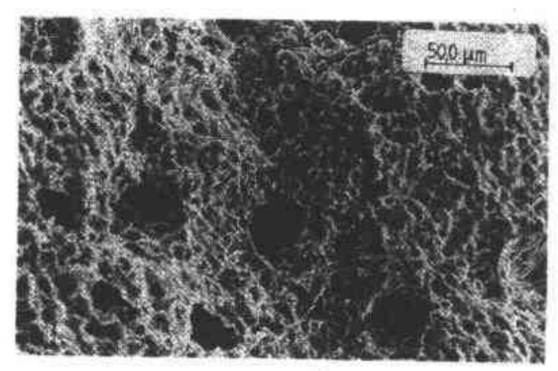


图 4-34 在 $B_{12}(B,C,Si)_3$ 陶瓷中排气通道；在 2050℃下无压液相烧结(SEM 照片)

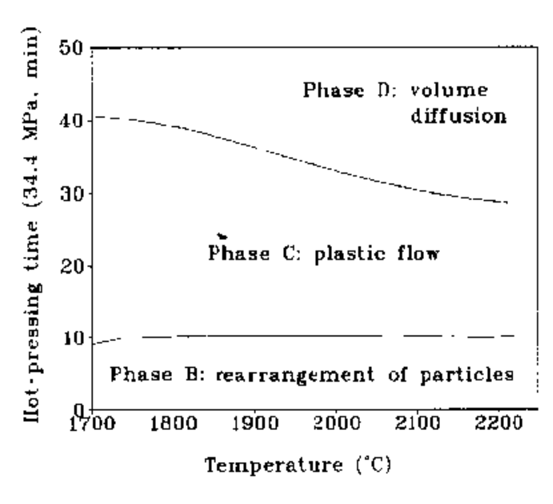


图 4-35 碳化硼的致密化图
(Beaury 和 Angers,1980)

4.5.1.3 热压和热等静压

因无压烧结允许加工成复杂形状的制品,但往往造成粗化的显微结构以及接近 3—7Vol%残余气孔。此工艺只被用于制作磨损件或挡热屏,它们不承受高应力,因为这些材料强度低(σ_b<300MPa)和断裂韧性差(K_{Ic}<3MPa·$m^{1/2}$)。因此,为了获得高致密化,在适当温度下用热压处理,热压造成颗粒重排和塑性流动、晶界滑移、应变诱导孪晶,蠕变以及后阶段体积扩散与重结晶相结合被证实为物质迁移的机理(Kuzchkova 等,1979;Ostapenko 等,1979;Brodhag 等,1983)。致密化图和富 B 的碳化硼与 C 的扩散图已经由 Beauvy 和 Agers(1980),以及 Bouchacourt 等(1981)建立。图 4-35 表示致密化与残余气孔百分率之间关系的主要机制。适当的先决条件是:(i)使用亚微米粉末;(ii)温度在 2100—2200℃范围;(iii)压力为 25—40MPa;(iv)保温 15—20min;(v)真空或氩气氛。在这些温度下,承受高压和提供碳作为烧结助剂,使用涂 BN 的石墨坩埚是有利的。在图 4-36 中,收集了关于纯 B_4C 的密度百分数与特定热压条件之间关系的文献数据。显然,要达到>95%理论密度,必须同时用高压和高温,在 20MPa 压力以及 2000℃下只形成烧结颈部(图 4-37)。然而,在高温强烈粗化发生平均粒径>100μm,在商业陶瓷中并不少见。

•p.217•

类似无压烧结,为了晶界和体积扩散以及减少晶粒生长,添加物被用于碳化硼的热

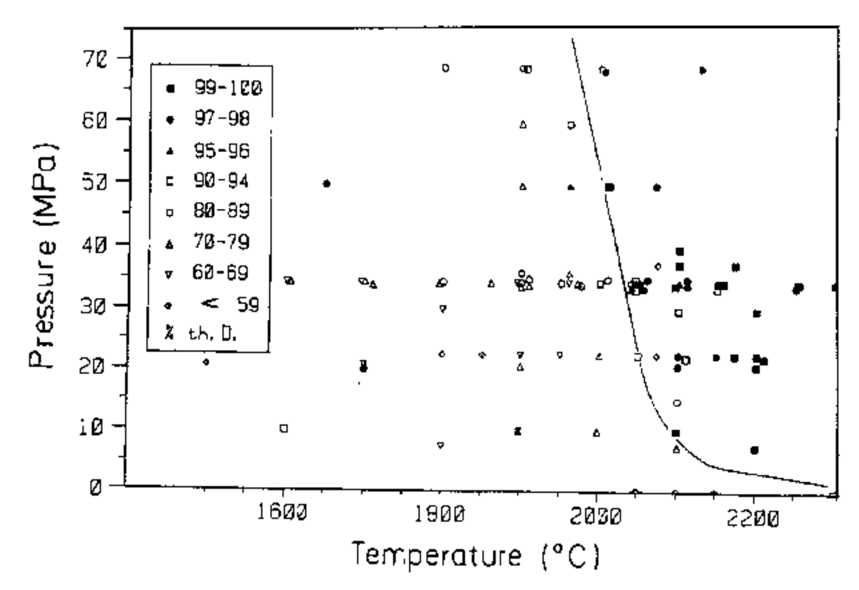


图 4-36 纯 B_4C 的密度-热压条件图(文献调查);连续线是导致气孔封闭的分开条件(% th. D=理论密度百分数)

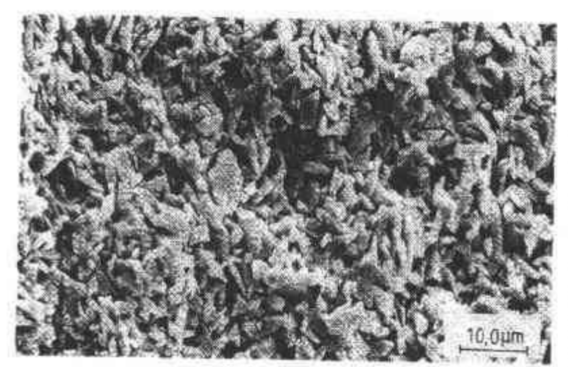


图 4-37 化学计量 B_4C 的断裂表面，2000℃热压；只有最初烧结颈部形成

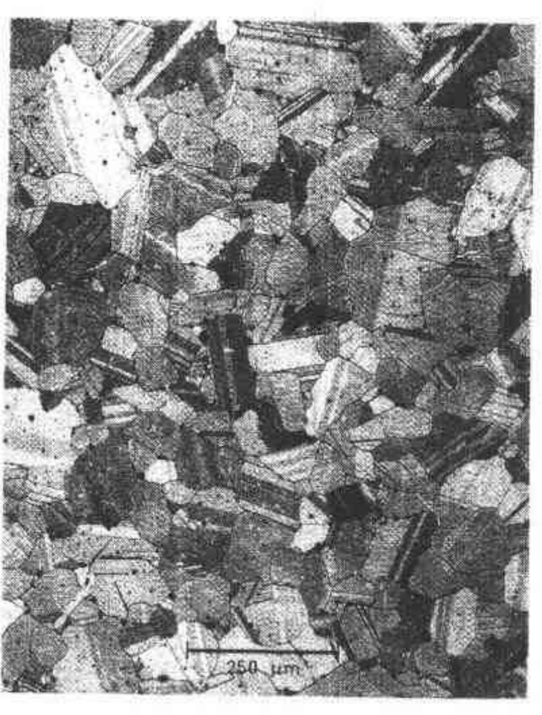


图 4-38 热压、粗晶碳化硼的显微结构；注意在大晶粒中由于压制应力存在的聚合孪晶

压，以降低所需温度。图 4-38 表示一热压化学计量的渗 B 材料带有应变诱导的多合成孪晶的典型显微结构，适当添加剂是 B(Ekbom 和 Amundin，1980；Champagnne 和 Angers，1979)，C(Schwetz 和 Grellner，1981)，Mg，Al，Si，Ti，V，Cr，Fe，Ni 和 Cu(Glasson 和 Jones，1969；Janos 和 Nixdorf，1966；Stibbs 等，1973；Ekbom，Ekbom 和 Amondin，1980；Telle 和 Prtzow，1987b)。正如 Telle 和 Petzow 指出(1988)，B-Si 或 B-Si-Ti 加入使晶界滑移得到润滑以及由于形成薄 SiC 或 TiB_2 晶界相(图 4-39)，它们钉住晶界运动和控制了表面扩散而阻止晶粒粗化。用作添加剂的化合物有各种玻璃、Al_2O_3、硅酸钠和 $Mg(NO_3)_2$ 以及 Fe_2O_3，它们可以降低热压温度到 1750℃(Vasilos 和 Dutta 1974)。纯 B_4C 的等温致密化和多种添加剂材料之间的比较列于图 4-40。MgF_2，AlF_3(Lange 等，1980)和硅酸乙酯(Furukawa 和 Kitabira，1979)是另一类添加剂，它们作用在粒子表面和晶界。含以



图 4-39 $B_{12}(B,C,Si)_3$ 之间薄 SiC 晶界相，粒子钉住晶界相运动从而控制了晶粒生长；藉助瞬时液相，热压 B_4C-Si-B 粉混合物；SEM 照片

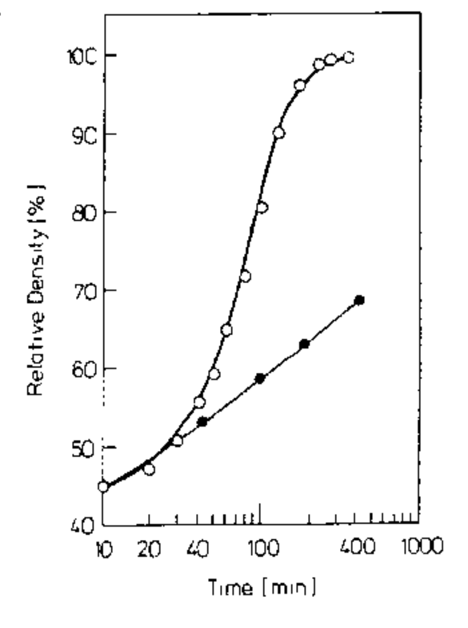


图 4-40 纯(•)和多种添加物(o)的 B_4C 的等温致密化之间比较

上提到的添加物 1wt%—5wt%的热压通常要求温度 1750—1900℃才能获得密度>95%。大多数情况下，晶粒尺寸细化且分布有第二相使强度和韧性有所改善。

• p. 218 •

含硼陶瓷粉末的热等静压产生的特殊困难是包封材料的选择。一般采用金属或玻璃做容器，但由于与样品反应而不能用。在金属存在下，B_4C 分解形成金属硼化物+石墨，会使包封变脆。在石英玻璃情况下，硼从样品的外层扩散到玻璃中强烈改变了玻璃粘度和玻璃的相变温度，因此容器的软化以及压力传递给样品不易控制，此外氧化硼气体可能同时从包封和样品中释放出来，从而使容器吹破。

• p. 219 •



图 4-41 热等静压纯 B_4C 的断裂表面；注意：几乎没有晶粒生长发生，在 1700℃获得高密度（样品感谢 ABB Robertsfors 和 J. Adlerborn 提供）

瑞典的 Asea Cerama AB 和德国的 ESK 曾经发展了一种有希望技术，是采用一扩散势垒和一种特殊形式氧化硼玻璃（Larker 等，1988）。此法也可应用于氮化硅和碳化硅陶瓷加工复杂部件，例如，注射成型喷砂嘴的大规模生产，对碳化硼这种处理是采用无添加物亚微米粉末，商业粉料在水溶液中沉降出来通过改变 pH 值[10（分散）—3（悬浮）]来获得。沉降粉末的颗粒直径<<3μm，经 HIP1700℃以上保持 60 分钟以及压力 200MPa 可获得最终密度为 100%的理论密度。图 4-41 表示其断裂表面，可见在热处理过程中无晶粒生长发生。三点弯曲强度为 714MPa，韦伯模数 $m=8.3$（由 Larker 等，1988 年），几乎比通常热压强度增加了 3 倍。然而断裂韧性没有什么影响，在各种情况下采用压痕法测定的 $K_{Ic}=2.5-3.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$。

一般地，所有预烧结或热压材料具有封闭气孔（即>95%理论密度），用 HIP 后处理能完全致密化（Schwetz 等，1986）。对于用 C-SiC 添加的 B_4C，在 2000℃、200MPa 等静压下可获得最好的结果。

4.5.2 碳化硅的致密化

碳化硅致密化可用各种方法达到，但导致不同的显微结构力学性能和制造大部件的能力，后者对某些特殊应用尤其重要。用无压烧结致密化如 S SiC（烧结碳化硅），热压材料如 HP SiC，热等静压材料记作 HIP-SiC，或者对预烧结进行 HIP 处理排除残余气孔材料称作 HIP SSiC。这些材料通常由均匀显微结构、少量残余气孔以及确切相组成。在这种状态下制作部件具有最佳强度和韧性，用作结构陶瓷（磨损件、发动机部件、热交换器、电子器件等）。大部件使用低成本材料，例如窑具用重结晶制备称作 R SiC，或由液 Si 渗入一多孔 SiC-C 坯体称作 Si SiC 或 RB SiC（反应烧结碳化硅），后者工艺的优点是烧结时几乎没有收缩发生，因而此法适于制造大部件但不能承受高负荷，因为它们结构中显示出相当量的残余气孔、碳或金属硅，以及过渡生长的晶粒尺寸，在以下章节中，根据不同技术对 SiC 烧结现状加以描述。

4.5.2.1　含添加剂的无压烧结

像其它共价结合化合物一样，没有专门添加剂的 SiC 是不能烧结的，这种行为源于相对弱的体积扩散由于强的单向键合以及气相迁移机理(蒸发-再凝聚)。在相邻粒子间只形成颈部，但不发生收缩(Popper 和 Davies 1962)。

· p. 220 ·

通过晶界或体积扩散致密化的一个前提是用六方 α 型或立方 β 型的亚微粉末。烧结添加物量相对于碳化硼要求较少，大致在 0.2%—3.0wt%之间，Prochazaka(1973a，b，1974a)指出，0.3wt%B 和 0.2wt%C 同时加入到细的 β-SiC 粉末中，采用 2040℃、在 He 气流中烧结可获得 95%－99%理论密度，只用碳加入则没有收缩，除 C 以外没有发现任何第二相。导出的结论是：致密化发生是由于固态扩散，通常 B 取代 C，但它也可进入 Si 位置，一种可能缺陷反应由 Prochazka 提出(1981)

$$B \rightarrow BL^{1-} + h^0 + Vc,si \tag{4-46}$$

即 B 三价地进入亚晶格中，要求一电子来完成键对和分别在其它 C 或 Si 亚晶格中产生一中性空穴 h^0 和一空位 V，另一种反应并不要求形成一空位是

$$B + C \rightarrow B_{si} + C_c + h^0 \tag{4-47}$$

此处 B 占有一硅位置产生一空穴，而 C 进入 C 位置。根据 Sheffer(1969)和 Vodakohov 及 Mokhov(1973)，B 在 α-6HSiC 中的固溶度局限于 0.2mol%；此即是 B 添加量较低的原因。然而 Si 和 C 在加入 SiC 中自扩散研究发现，电子缺陷形成不足以通过体积扩散来获得完全致密化。Hong 等(1979)、Hon 等(1980)以及 Birnie(1986)提出 α-和 β-SiC 中扩散系数数据。

根据 Prochazka(1974b)，气孔封闭的另一先决条件是晶界能与表面能之比应该小。B 和 C 一起加入的优点是提供了增加 SiC 的表面能，因为氧化层被 C 排除形成 SiO 气体、CO 气体，其次由于 B 偏析在晶界上使晶界能下降。Prochazka 的假设由于观察到石英和硅阻止了渗 B 的 SiC 的烧结而得到有力的支持。最近关于 B 和 C 在烧结 SiC 中作用的研究发现矛盾的结果。用高分辨技术进行显微结构研究表明 B 在晶界处并不富集(Hamminger 等，1983a，b；More 等，1986；Carter 等，1988)；正相反，Rühle 和 Petzow(1981)，以及 Browning 等(1987)发现 B，C，BN 或 B_4C 杂质处在界面上。石墨粒子$<1-5\mu m$是处在 SiC 晶粒内是由 Hamminger 等(1987)报道，在 SiC 内部包括 $B_{12}(B,C,Si)_3$ 被 More 等(1986)所证实。因为这些观察对研究的材料通常并不容易与工艺技术相联系，也不易与烧结阶段相联系，这些结果可能未被使用来作为排除对所提出烧结机理的争论。对 α-SiC 不同烧结阶段研究，Wroblewska 等(1990)发现在 1500℃，SiC 粒子表面形成一薄均匀层($\geq$100nm)，它也含有 B 和 O 杂质。在 1350℃，Suzuki 和 Hase(1979)观察到 B 的快速迁移，在接近 1900℃，SiO_2 与 C 反应形成二次 SiC 粒子，当 C 层明显变薄($\approx 1\mu m$)，以及 B 和 O 几乎被消耗掉，最终，致密材料发现是由富 B 的 SiC 和多晶 C 杂质所组成，Wroblewska 等研究(1990)意味着一复合的去氧化和体积扩散增强烧结机理在起作用。

· p. 221 ·

除了前面讨论固相烧结过程外，提出了液相烧结，含 B 液相起到溶解-沉淀机理，从而解释了缺陷晶粒的快速生长(Lange 和 Gupta，1976；Böcker 和 Hausner 1978；Prochezka

1981)。Telle 和 Petzow(1987a)、Telle(1990)最近对 B-C-Si 系统再度研究证明了二元 $B_{12}(B,C,Si)_3$-SiC-液相的存在和当 B 或 B_4C 含量超过在 SiC 中的固溶度时，$B_{12}(B,C,Si)_3$-SiB-液相在 1560℃以上得到平衡。通常这种情况局部发生在添加物粒子与 SiC 晶粒之间的相界上。另一关于存在液相的解释是 Si 在晶界上偏析，该晶界是由堆叠层错和点缺陷的重结晶形成的，产生 2at%Si 过剩(Prochazka，1989)。

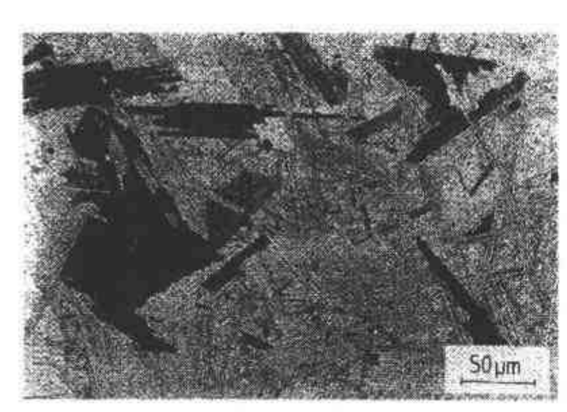


图 4-42 添加 B，Al 和 C 的烧结 SiC 陶瓷；注意：由于溶解沉淀机理快速晶粒生长开始(Greil 和 Stutz 1987)

B 可以由 B_4C，BN，BP，AlB_4 或 SiB_6 引入，$LiBH_4$ 和 C 混合物(270℃以上分解为元素)或 H_3BO_3+C 混合物已经被证明无助于致密化，因为由于(BH_3，B_2O_3)挥发，C 加入可能最适合的形式是碳黑或者有机化合物，最好如酚醛树脂或酚醛清漆可得到最佳的分布，然而石墨由于分散性太差而无效。

除了 B，如果与 C 或 B 一起加入的话 Al 也是一有效烧结助剂，Billiyton 等(1965)，Bocker 和 Hausner(1978)，Bocker 等(1978，1979)，以及 Schwetz 和 Lipp(1980)等。用亚微米 α-SiC 粉和加入≤2.0wt%Al 在 2050－2250℃间可获得＞97%密度。用金属 Al，AlN，Al_4C_3，AlB_2，AlP 及 Al_4SiC_4 作添加剂成功获得致密材料。Al_2O_3 和 $LiAlH_4$ 未发现是有效的由于产品分解或还原产物挥发，有证明 α-SiC 显示与 Al_4C_3 和 AlN 等 Al 化合物有一固溶度(Cather 等 1978；Schwetx 和 Lipp 1980)，它们稳定成 4H 多型体。同样，类似于 B，Al 对增强体积扩散是有效的，与 SiC-B-C 烧结系统相比较，Al 加入使烧结开始在较低温度或最大致密化速率开始在较低温度(Bocker 和 Hausner，1979；Inomata 等，1980)。对于用 B，Al 和 C 一起加入以促进材料的烧结也被观察到了，主要贡献是由于液相形成，基于溶解—沉淀机理明显触发了快速的晶粒生长(图 4-42)。强烈粗化由于添加剂量减少到≤0.5wt%B 和≤0.3wt%Al 即超过了在 SiC 中固溶度时可被抑止(Stutz 等，1985，起始用 β-SiC；Tajima 和 Kinggery，1982a，b)。最主要问题是由于 Al 分布不均匀所引起的，它造成局部液相富集。1650－1850℃间保温通过气相途径产生一方便的分散；随后在 1940 和 2000℃间烧结得到一精细显微结构(＜2μm 平均晶粒尺寸)和 98%理论密度(Greil 和 Stutz1987)(图 4-43)。

· p. 222 ·

Prochazka 等(1978)广泛研究了复杂气氛的影响。作为一例子，硅蒸气压超过与 SiC 的平衡压力可能造成气孔变大，因而其作用尤如对致密化的“毒剂”(Prochazka，1981)。由于在烧结温度时高的蒸气压，添加剂 B 和 Al 可能由于蒸发而损失。特别重要的是，少量氧以一氧化碳形式存在的话，它可能产生与 BO，SiO 或 Al_2O 形成 Boudouard 型平衡，从而加速挥发。

除了添加 Al，B，C 以及这些元素的化合物来提高扩散过程，也有许多企图应用 Si_3N_4 液相烧结基本原理转移到 SiC 中去。Alliegro(1956)已经使用 Al_2O_3 作为 SiC 的热压烧结。SiC 与 Al_2O_3-Y_2O_3 添加剂的无压液相烧结首先由 Cutler 和 Jackson(1988)描述，有用含



图 4-43　由图 4-22 得到材料在 1940 和 2000℃之间退化产生一精细显微结构(<2μm 平均晶粒尺寸)以及 98%理论密度(Greil 和 Stutz 1987)

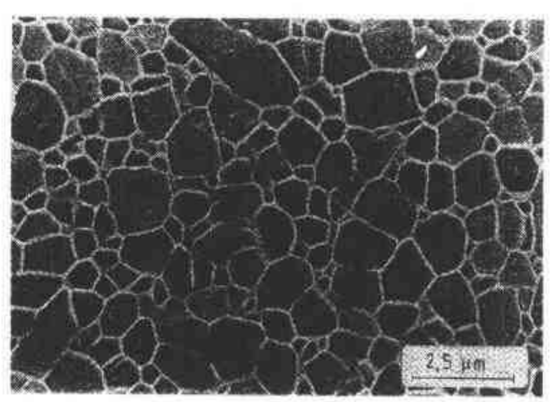


图 4-44　液相烧结 SiC 陶瓷，等离子腐蚀；部分粒子被移去，然而在晶界处玻璃相留存(Hoechst AG 公司的 Bocker 和 Hamminger 提供的照片)

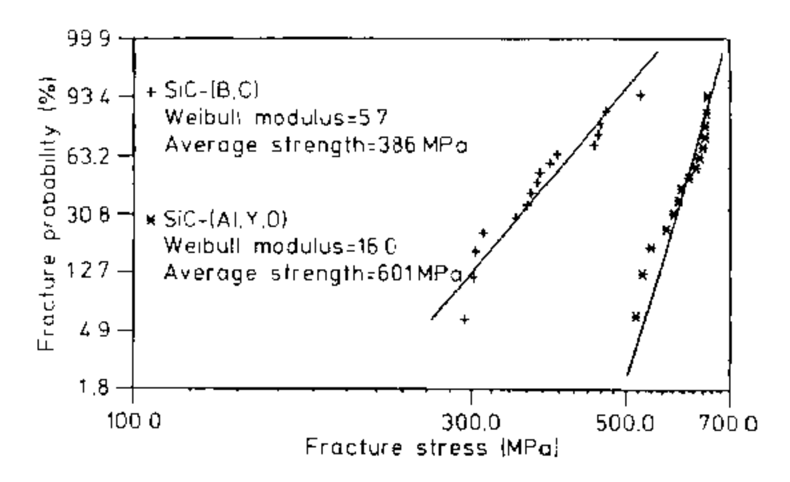


图 4-45　液相烧结 SiC 的曲线，均匀和细晶结构产生高强度和高的可靠性(Hoechst AG 公司的 Bocker 和 Hamminger 提供图片)

Y-Al 石榴子石低共熔组成。对比于 Si_3N_4，SiC 可用较少量液相在较高温度下烧结，因为它们可集中在三角点上以及随后退火以石榴子石晶体析出(图 4-44)。其产生均匀的显微结构，密度>99.8%，且能在较大范围内变化，只有 1μm 大小等轴粒子形成(图 4-45)，因而它们有高的强度 900MPa。

• p. 223 •

4.5.2.2　热压，热等静压和冲击波固结

GTE 实验室的 Nadean(1973)指出，纯 SiC 只能用热压就像应用于金刚石合成的压机下致密化。如压力在 2GPa 高压下和温度超过 2100℃(图 4-46)，1956 年 Alliegro 等发现少量烧结添加剂即产生相当致密的情况。起始用平均 1μmβ-SiC 粉末和 0.4wt%B 添加剂，在 1950℃采用压力 69MPa 保持 30 分钟即获得密度>99.4%(Prochazka，1973a)。然而这种温度降低与无压烧结比较并不明显抑制晶粒生长，显然对晶粒生长和多型转变控制添加剂的影响要比热压条件更重要。因此优先采用添加剂类似于那些用于无压烧结的。与

无压烧结材料相反，石英玻璃可在晶界上发现因为用 C 不可能完全脱除 SiO_2 杂质由于排气通道被快速封闭缘故(Prochazka,1981)。

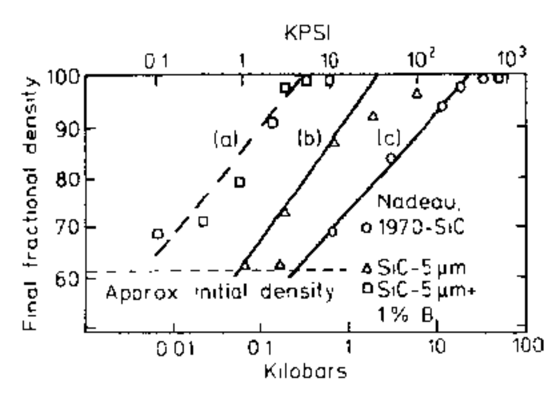


图 4-46 高纯 SiC 致密化的条件(Nadeau,1973; Prochazka,1981)。(a) 2100℃,渗 B 的 SiC; (b)2100℃,纯 SiC;(c)2300℃,纯 SiC

• p. 224 •

目前热压仍是小部件、简单形状高强度材料的最重要致密化技术。非氧化物材料要求一特殊包封方法(见 B_4C)来进行热等静压以避免玻璃容器与样品间的扩散和提供在高温下适当粘度。Larker(1988)用 SiC 粉(平均 1－3μm)在 1900℃160MPa 压力下保持 60min 进行高温等静压得到 95.6%密度，然而用亚微米粉末可达到 99.4%密度。当 1.0wt%B 加入可使温度下降到 1750℃(200MPa、60min,99.0%密度)。在所有情况下，所获得的晶粒尺寸都非常细(1－3μm)。部件烧结到接近气孔封闭再进行 HIP 后处理是排除残余气孔的最常用工艺。这种处理通常在比烧结温度稍高情况下进行，典型的是在 2050℃－2200℃之间、压力在 100－200MPa，时间 30－120min，预烧结密度由 95%可提高到＞98%，断裂强度有相当的增加(例如 Watson1986)。

由几乎纯、粗 10μm 粉末用爆炸驱动飞行平板工艺获得 98.6%致密 SiC 坯体是由 Akashi 等(1985)报道的。显微结构显示出少量熔融材料，是由于高温产生冲击波固结造成的，然而高压力释放时有许多裂纹产生。

4.5.2.3 高压自蔓延燃烧合成

简单形状部件可在非常高压下燃烧合成，即在反应致密化联合条件下制备。起始用仔细混合的 Si-C 粉末坯体，通常用一热源作点火器，诱发放热反应形成 SiC。外部施加高的压力到 3GPa 来阻止复合材料被打破。Yamada 等(1985)报道，获得材料是平均粒径为 5μm 的 β-SiC，具有 96.6%的理论密度，从点火区开始反应传递通过粉末坯体，反应可能不完全取决于起始粉末尺寸，因为 SiC 形成时释放热不如 Ti 化合物那样高，反应的分数通常 100%，因此此法用在 SiC 致密化或许在工艺上并不重要。

4.5.2.4 烧结 SiC 过程中显微结构发展以及 β→α 相变

在烧结碳化硅中，显微结构反映了一些特殊因素控制了它的发展。例如高晶界能、晶界非均质性、平面状缺陷以及非正常晶粒生长等，通常与多型转变有联系。

渗 B 的 β-SiC 的典型显微结构显示出几微米的长柱状晶粒，它们有层错和具有不规则晶界，明显的曲率是 β-SiC 粒子的特征。

• p. 225 •

2000℃以上，部分 β-SiC 转变成 α 多型体，最普通的变成 6H、4H 和 15R 结构，伴随相变，一过度晶粒生长产生直径几百微米的柱状粒子。相变可以用加入少量 α-相到最初 β 粉末中加以诱发。根据 Shinozaki 和 Kinsman(1978)，以及 Heuer 等(1978)报道，α-板粒生长

粘附在β-SiC粒子内，它扩展超过α-晶粒的生长，由于晶界各向异性在＜10$\bar{1}$0＞方向上横向生长更有利，只有在烧结后期，从内部消耗β-层，使α-板粒在[0001]方向轴向地生长(Mitchell等，1978)。β→α相变起始于大约2000℃，在2100℃以上生长速率和成核速率二者同时明显加速(图4-47)。在2150℃生长完成，然后另一晶粒形貌得到，典型的在2200℃以上渗B的SiC烧结的显微结构是由于β→α相变加速而出现大羽毛状粒子(图4-48)，这种羽毛状是由若干α-多型体在(11$\bar{2}$0)面上堆叠而成的，最普通的是6H和4H以及15R。羽状分枝形成插入孪晶具有($\bar{1}$1015)平面和[15 $\overline{15}$02]孪晶方向相对于6H、($\bar{1}$106)和[3 $\bar{3}$01]则相对于4H，以及($\bar{1}$1038)和[19 $\bar{1}$ $\bar{9}$01]相对于15R(Lancin 1984；Lancin等1987)，Cahn(1954)强调了孪晶是由于多晶相变过程机械应力释放。这些羽毛状集聚体在它们的顶点方向可生长到毫米尺寸。Johnson和Prochazka(1977)，Suzuki和Hase(1979)及Greil和Stutz(1987)确立了少量Al添加剂促成这种特殊晶粒形貌生成的观点。相反，Al和C一起加入则产生一细均匀结构(～5μm)。在2100℃细长粒子主要是3C和4H多型(Stutz，1983)。Williams等(1985)和Shinozaki等(1985)对无添加、B-C添加和Al-B-C添加的β-SiC进行了系统多型体研究。他们证实了大部分Al影响到β-α相变，15R和4H最初相形成是在1850℃以上，在1950℃以上6H相出现，2100℃以上15R和6H都是暂时的相，4H是主要相存在(图4-49)。

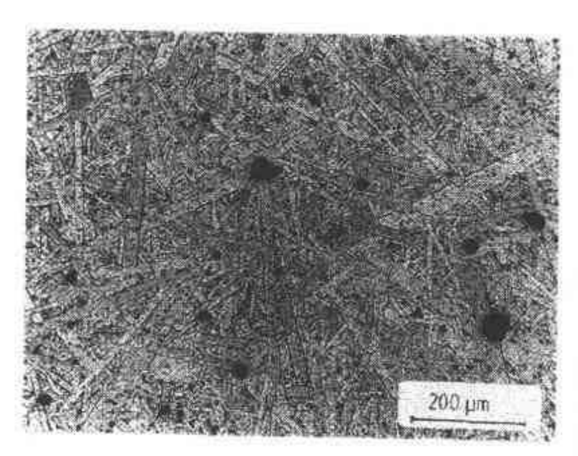


图4-47　大、伸长，像板条的α-SiC粒子出现在2100℃无压烧结材料中，消耗了β-SiC的结果

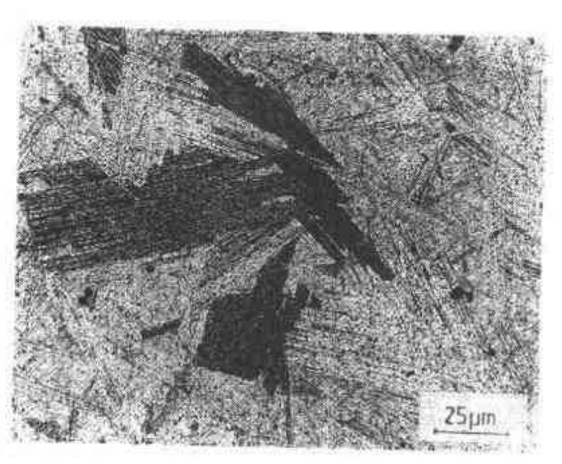


图4-48　渗B的SiC在2200℃以上烧结的显微结构；注意：由于β-α相变提高产生大、羽毛状粒子(D. Denckert提供图片)

· p. 226 ·

烧结α-SiC，粒子形貌是由B/C比所决定的(Bocker和Hausner，1979)。在2060℃，B/C＝0.125时产生一微细，均匀等轴状晶粒的结构，然而B/C＝0.33时产生有缺陷板状粒子而不是均匀尺寸。B/C增加到0.8时促使非常大的板粒快速生长，尺寸可达数百微米。渗B的α-SiC在2100℃以上烧结导致由于B而稳定的6H多型体的非正常生长。Prochazka(1974b)报道了生长速率达3mm/h，造成陷落的气孔，硅化物杂质和未反应的碳化硼(图4-50)，2200℃以上、6H转变成4H是由Willians等(1984)报道的。Al添加到α-SiC情况即使温度高达2300℃，但是快速晶粒生长受到抑止。几个微米的缺陷晶体的均匀生长是对择优形成4H多型体所作的贡献，而4H多型体的稳定是由于Al加入所致(Knippenberg和Verspui 1965)。

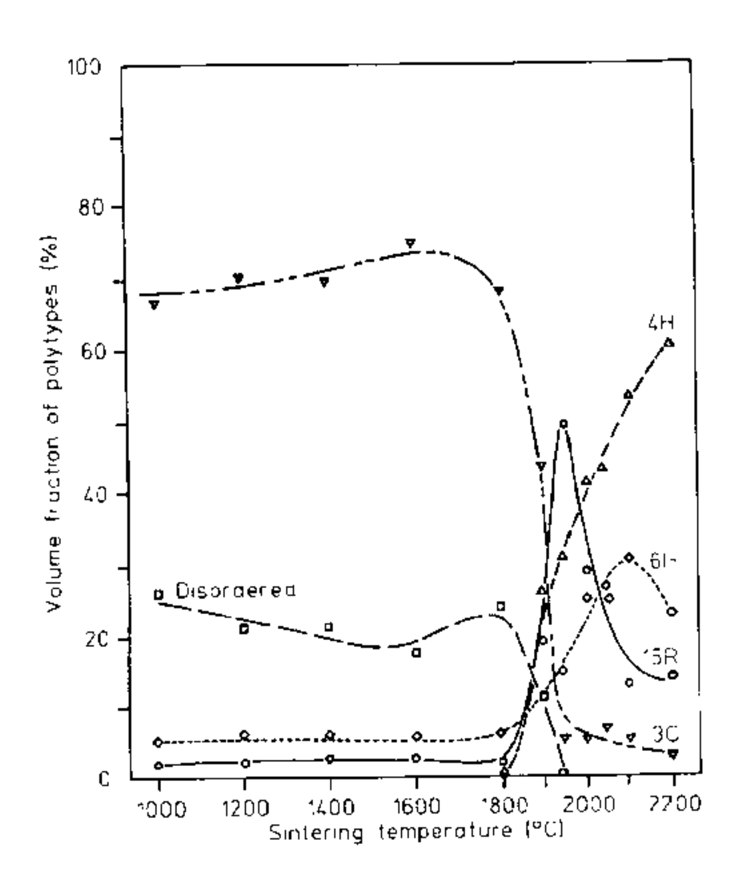


图 4-49 渗 Al-B-C 的 SiC 的 β→α 相变速率，根据 Williams 等(1985)和 Shinozaki 等(1985)。15R 和 6H 二者是暂时的，然而 4H 相在 2100℃以上是主要相

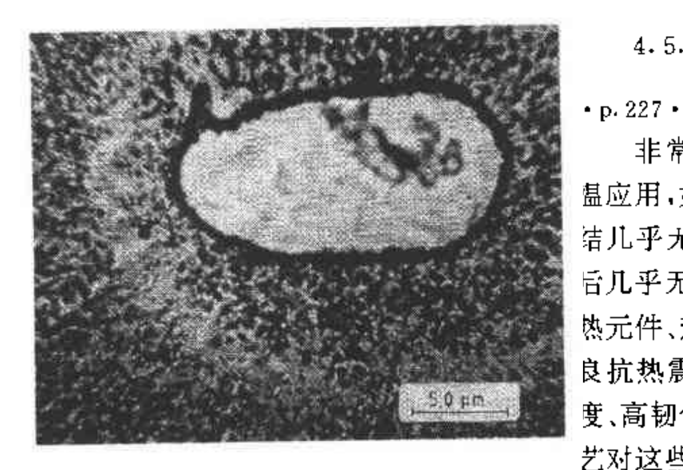


图 4-50 透射光学显微图表明被封闭的气孔(中心)和未反应的碳化硼的不透明杂质存在于烧结 SiC 中；气孔界面处杂质富集以及在同心层中杂质减少

4.5.2.5 重结晶和渗硅的碳化硅

• p. 227 •

非常大部件(直到米级)的加工作为高温应用，如耐火材料要求生产过程中粉末固结几乎无任何收缩以及从烧结温度下冷却后几乎无残余应力。材料用作窑(炉)具、加热元件、热交换器或燃烧喷嘴必须显示出优良抗热震性以及高温热传导率而不是高强度、高韧性和高硬度。工业上应用的制造工艺对这些部件通常是不完全致密的，而是用气相帮助混合粉末烧结，错误称之为"重结晶"。另一方面，Si 渗入多孔 SiC-C 坯体可得到高密度产品有较好抗氧化性，因此这方法被用来加工轴承、阀导向或者用于燃烧技术的部件。

重结晶 SiC(R SiC)可用粉末混合物无压烧结来制备,混合物显示出双峰颗粒尺寸分布(Fitzgerald,1899;Kriegesmann,1990)。自从表面扩散和蒸发-再凝聚反应是物质在高温下迁移的主要机理而不是晶界或体积扩散机理,小尺寸粒子的蒸发和再次择优沉积在较大 SiC 粒子的近颈部表面处,反应可认为是氧以 SiO_2 形式存在而受到抑止,它可产生一局部的 Boudonard 平衡

$$2SiO_2 \rightleftharpoons 2SiO_{gas} - O_2 \tag{4-48}$$

$$SiC - SiO_{gas} \rightleftharpoons 2Si_{gas} + CO \tag{4-49}$$

这些反应类似于包括在用 Acheson 方法制备 SiC(见 4.4.1.1)。进而,高温下增加 Si 在 SiC 上的分压也可能有助于气相反应。大粒子的颈部生长消耗了较小粒子的动力是:(i)降低了总的比表面积;(ii)凸面(正)和凹面(负)曲率之间蒸气压之差。因为晶界或体积扩散没有作用,粒子再取向或次近邻粒子距离减小没有发生,这意味着致密化达到而没有收缩发生。因此只有颈部生长而没有新晶体成核发生所谓"重结晶",这并没应用在科学意义上而只是一般地使用。

对于用"重结晶"加工部件的一个重要前提是起始粉末坯体有高致密度。在烧结下密度并不增加,最初素坯显微结构决定了最终产品的性能。因此,较大晶粒尺寸分布的粒子应该与它们次近邻的一每个粒子相接触,然而较小粒子应该刚好填满(中间)空隙;类似于密堆积结构具有填充的八面体和四面体位置。藉助腊来成型的方法最好不用,因为经过脱腊后会包含残余石墨,泥浆浇注是主要成型方法,较之等静压成型或挤压成型为好。典型烧结在 2100—2300℃后,材料具有非常清楚的晶界,因为任何氧化物或金属杂质已经挥发掉,造成热导增加,然而 20%—30%的残余气孔率保证了材料有足够的热震抵抗性,然而由于相对大表面积产品易氧化。

• p. 228 •

渗硅碳化硅(Si SiC),也称作反应结合 SiC(RB SiC)或 REFEL-SiC 是由预成型 α-SiC 和 C 粉混合物来制备,可由石墨、灯黑、聚苯乙炔、多糖、环氧树脂或酚醛树脂或其它腊的裂解产品用作碳源(例如 Kennedy 和 Shannon,1973)。因为有机粘接剂提供了均匀分布的碳,Si-SiC 部件的成型主要用挤制,注射成型或用腊帮助的冷压,泥浆浇注应用起始粉末曾经用树脂涂覆过。渗入发生或者由外部源提供液硅,由于在 1450℃毛细力作用它被吸进坯体内,或者由气相包括元素 Si,Si_3N_4 或其它可挥发含硅化合物。Si 与 C 发生放热反应,根据下式:

$$Si + C \rightarrow \beta - SiC \tag{4-50}$$

由于二次 β-SiC 的形成伴随有 1.8 到 2.0 倍体积增加,最初气孔体积必须超过反应产物的体积目的是为了阻止渗入通道的过早封闭。如果采用气相反应,则这点甚至更重要。当反应结束后,残余液 Si 填满了气孔,故理想状况是一完全致密坯体并含有 8—15Vol%的未反应的硅(图 4-51),然而残

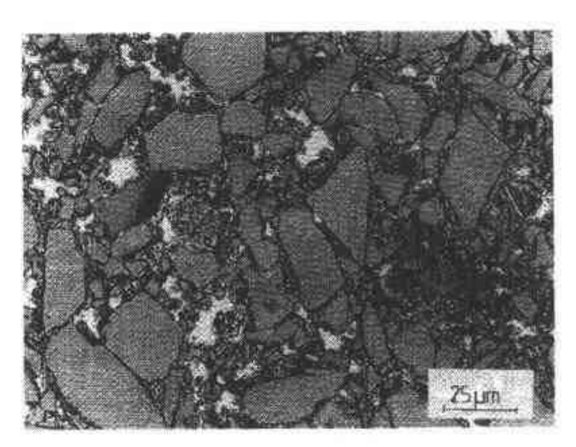


图 4-51　渗 Si 的 SiC 的显微结构:亮区:在气孔和颗粒间的元素硅(V. Carle,MPI,Stattgart 提供)

余元素硅限制了其应用温度到1410℃(即Si的熔点),因为液相或蒸发Si强烈降低了部件的强度以及可能造成炉壁的化学损害。因此,适当气孔率大小在0.5到2.0μm的优化石墨坯体,可以渗入Si和完全转换成SiC,且游离Si含量<1Vol%的工艺已经得到发展(Fitzer和Gadow 1986)。

工艺上控制放热反应有一定困难,因为液Si在多型体的表面的润湿角接近于零,但也取决于环境中Si和SiO蒸气压,渗入温度范围局限于1412－1700℃之间,必须小心加以控制(Whalon和Anderson,1975;Kriegesmann,1991)。一碳化硅膜在碳粒子上生长优先于渗入,必须加以避免,因为Si在SiC上的润湿角只有30－40°。在1500℃中Si的粘度是0.45Pa·s,此意味着有快速渗入(Turovskii和Ivanova,1974)。多孔坯体和液体之间接触可用一石墨纤维芯棒使Si形成一缓慢连续流体,其它方法是用硅粉放在预成形体的上部经熔化后渗入到孔中。

·p.229·

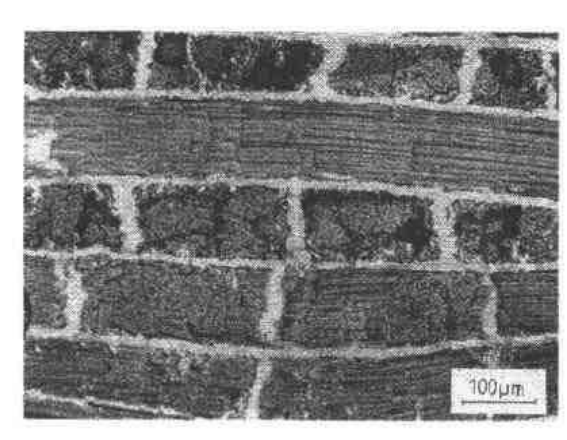


图4-52 碳纤维编织物的渗入前驱体,热介和随后用液Si渗入;断裂表面(DLR Stuttgant Kochendorfen)提供;纤维束像砖状堆积,由原位反应SiC层相互连接起来

粉末坯体,C或SiC纤维,织物,SiC纤维增强多晶SiC、或C、或其它复合材料,也能够成功地用液相或蒸气相渗入来结合(Hillig和Mehan,1974,1975)。Fitzer和Gedor(1986)研究了SiC/C纤维增强,多孔碳基转换成SiC,且发表了有关渗入反应热力和物理学的优秀评述文章以及各种含复合材料的力学性能的论述(Fitzer等1987)。取决于SiC或D纤维二者的几何学、晶体结晶度,表面质量和化学组成,渗入和反应动力学可能产生强烈变化,含Si的有机金属前驱体也可被用作反应或沉积液或气相(例如,Naslain等,1980)。因此,对于轻量的甚至在极端温度下高强应用的大部件能够加工出来,用于空间或燃烧技术(图4-52)。

4.5.3 过渡金属硼化物的致密化

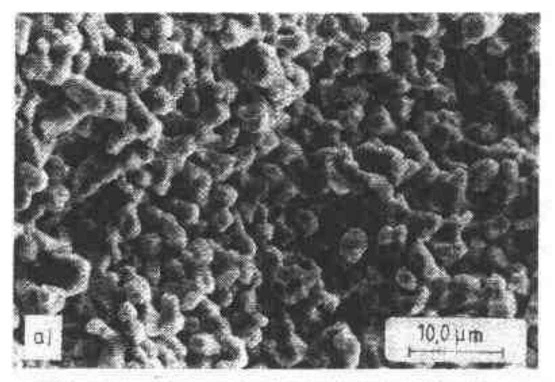
单相和纯过渡金属硼化物陶瓷的致密化由于这些化合物的二重特征而变得复杂,即组成的高熔点和比较高蒸气压。作为一般规律,烧结温度必须超过绝对熔化温度的70%。例如二硼化钛,TiB_2(T_m=3250℃),要求烧结温度1800－2300℃,促使晶界和体积扩散,从而可获得>95%理论密度。其缺点之一是硼化物类似于B_4C和SiC在高温下发生异常晶粒生长。而且,在低温蒸发-再凝聚反应发生导致缺陷晶体的生长。因为没有外加压力,无形状调节发生以及大气孔趋向于变大,因而用无压烧结几乎不可能达到完全致密化。

4.5.3.1 无压烧结

·p.230·

根据Samsonov和Kovalchenko(1961),烧结TiB_2区分成三阶段;温度直到1900℃

(图 4-53)由于颈部形成而稍微致密化，1900℃—2100℃之间无收缩。由于体积扩散和塑性流动而进一步致密化，同时伴有过度的晶粒生长。这种机理由 Coble 和 Hobbs (1973)，以及 Kislyi 和 Zaverukha (1970) 提出。它由于蒸发-再凝聚与体积扩散机理之间相互竞争，尽管二者显示物质迁移速率相似，然而气相迁移反应更有利于较低活化能。粉末尺寸与 TiB_2 烧结行为关系是由 Kislyi 等研究。起始用高纯亚微米尺寸粉末由 $TiCl_4$ 和 BCl_3 和 H_2 气中以等离子电弧加热合成，Baumgartner 和 Steiger (1984) 研制在 2000—2100℃达到 98.4%—99.4%密度和相对细的显微结构(平均晶粒尺寸 1—18μm)。由于 TiC 和 TiO 杂质，进一步加热，或延长保温时间产生过度晶粒生长到 80μm，然而密度并无改善。这是由于封闭的气孔所造成的，这种气孔只能由体积扩散来排除。其它作者有相反报道，即使在 2250℃、经过几个小时保温后，仍无明显失重发现。此可能与活性蒸发反应有关，因为 1μm 小晶粒能够保持到 2000℃，气孔优先通过晶界扩散排除。因此，与用碳热法生产的 TiB_2 粉相反，低于临界温度促进快速晶粒生长可得到高密度。这意味着最初颗粒尺寸和杂质存在明显影响到致密化动力学。Baik 和 Becher (1987) 研究了含氧的亚微米 TiB_2 粉末的影响，结论是在 1400℃—1700℃之间热压由于提高了 B_2O_3 的蒸发和再凝聚而促使晶粒粗化。在 1700—2050℃间无压烧结氧主要以 TiO_2 和 TiO 形式保留，它们增加了表面扩散因而与其致密化还不如让气孔和粒子粗化。推荐用最高总氧含量<0.5wt%的粉体，或者用碳作为还原添加剂。



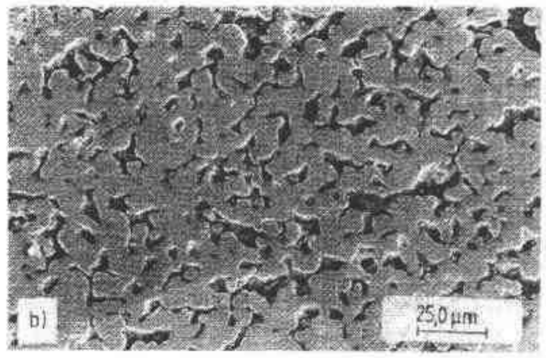


图 4-53　SEM 图表示在 1900℃时无压烧结 TiB_2 颈部形成。a) 断裂表面；b) 抛光截面

烧结一般是在电阻炉中真空下进行，电阻炉可用石墨、钽或钨电阻器或高频感应加热石墨来达到。Ar 或 H_2 气氛下也可采用。如用碳坩埚，中间加入 BN 扩散障碍阻止低共熔硼化物和碳在 2200—2500℃范围内形成。用粉末烧结床(填料)可降低硼或硼化物的挥发损失(Postor，1977)。

4.5.3.2　热压和活性烧结

温度在 1800℃以上，单轴压力超压 20MPa，可获得 95%以上密度。显微结构典型组成是>20μm 粒子。另一问题是与六方层状结构 AlB_2 型硼化物有关。由于物理性能特别是热膨胀系数显示强的各向异性行为，粗化结果产生微裂缝和残余应变强烈影响其力学性能。

· p.231 ·

无压烧结和热压过渡金属硼化物可以用物理方法来激活，即起始用亚微米粉或者用

强化球磨，也可用化学方法即用少量过渡金属添加剂(0.3wt%－3wt%)，例如：Fe,Ni,Co,Cr,Pt或它们的卤化物。通过添加剂活性烧结的机理还不十分清楚，但至少体积扩散增加以及蒸发似乎变慢。Čech等(1965)研究了Co^-,Nb^-,Cr^-和加Re^-的ZrB_2的晶相指出这些金属取代了金属亚晶格的Zr，对Mo和W的取代也被证实(Rasskazov,1970)。其它硼化物如VB_2,NbN_2,TaB_2或W_2B_5和Mo_2B_5不可能由无压烧结得到满意的致密化，对各种过渡金属硼化物粉末成型素坯和烧结，包括详细描述添加剂是由Pastor(1977)进行的。

由化学不相容化合物进行反应烧结也可得到高密度，特别是与热压结合，因为合成是强烈放热反应和提供了高的内部温度(Rise等,1986)，所谓自蔓延高温燃烧合成起始用元素，B_4C与金属Ti,Zr,Cr或Nb的混合物来合成TiB_2,ZrB_2,NbB_2和TaB_2(Krylov等,1976)，以及Ti-B-TiB_2混合物(Munir,1988;McCanley等,1986)。其它反应剂，例如金属氧化物和碳化硼或者Al-TiO_2-B_2O_3混合物(Richardson等,1986)气相副产物形成往往阻止完全致密化，但可获得较细气孔的坯体，由元素燃烧合成TiB_2的动力学曾由Holt等研究过(1985)。Quabdesselam和Munir(1987)研究直接合成TiB_2粉末的烧结性，但与碳热还原生产粉末相比，并未发现任何明显差别。

4.5.3.3 胶凝硼化物

• p.232 •

为了达到较低烧结温度，使用高浓度的许多金属添加剂如Ni,Co和Cr或这些元素的硼化物来达到液相烧结。这些过渡金属与TiB_2形成多种熔点较低的(接近900－1100℃)金属硼化物且有合适的润湿性。Ni-结合TiB_2情况下，一具有组成为$NiTiB_2$的三元τ相，由TiB_2的溶解而形成，在800℃，τ相与Ni,Ni_3B,Ni_3Ti_{21}和TiB_2处在平衡态，正如在图4-54中所示的等温截面(Schöbel Stadelmaier(1965)。含Ni假二元低共熔物存在于1077±5℃，然而在富TiB_2角上这种关系特别复杂(图4-55)。一等浓度线穿过Ni-TiB_2线，发现低于980℃一固态平衡包含有TiB_2,τ和Ni_3B(Lugschheidr等,1982)。在980℃以上由于τ相分解而形成一液相，在1100℃以上，在TiB_2存在下Ni_3B也完全分解，加速了液相烧结。烧结或热压过程，τ相一般不能得到。τ相形成或许由于TiO或TiO_2存在而受到抑制(Angelini等,1986)，或许由于动力学原因受到抑制，因此残余基体相联系主要是由含Ti的Ni_3B的固溶体组成(Sklad和Yust,1981;Telle和Petzow,1988;Angelini

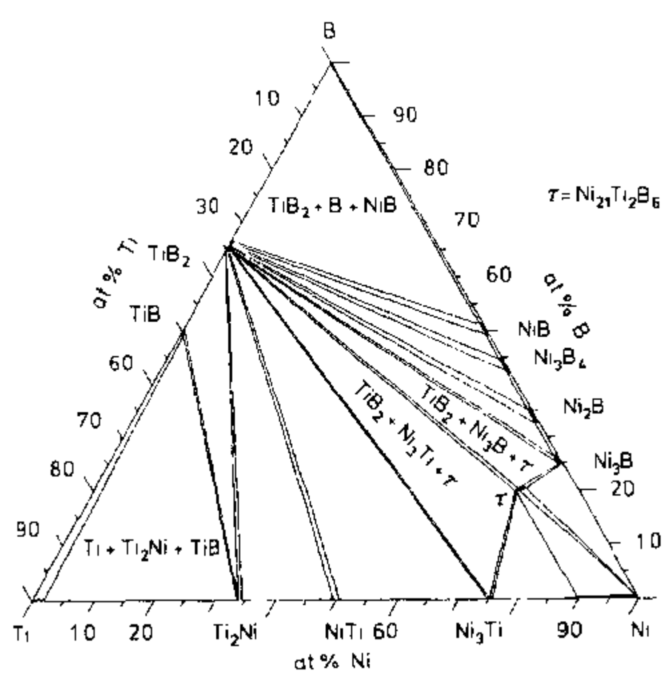


图4-54 Ti-B-Ni系统在800℃时的等温截面；单位：at%(Sohobel和Stadelmaier 1965)

等，1986）。因为其它Ni-硼化物例如Ni_2B和Ni_3B_4以至金属Ni经1600℃热压后被发现（Telle和Petzow，1987b），平衡条件显然不易获得。

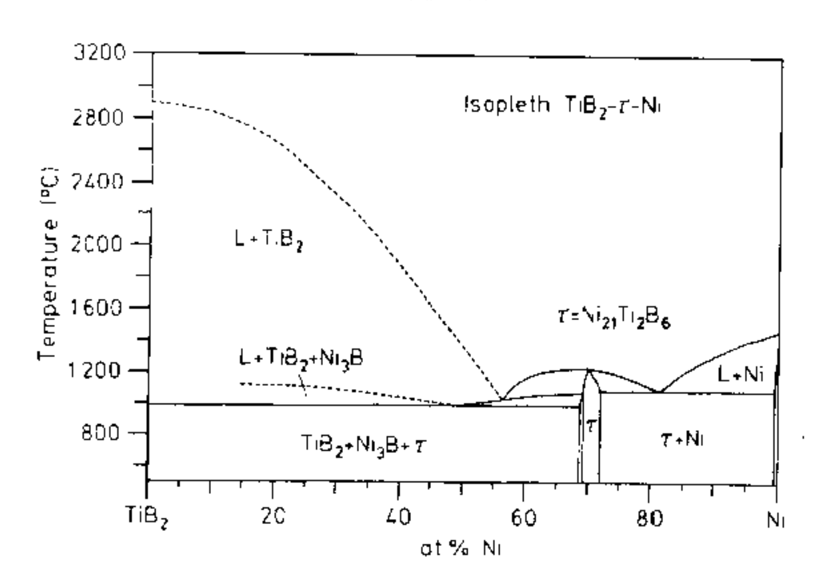


图4-55　等值线穿过Ni-TiB_2线；单位：at%（Lugscheider等 1982）

• p. 233 •

成功液相热压烧结TiB_2要求主要金属含量是5wt%－25wt%（即2at%－12at%）Ni或Co。为了避免反应消耗TiB_2，也用过Ni或Co的硼化物。用这种方法，烧结温度从2100℃下降到1400℃（Murata等，1967；Takatsu和Ishinatsu，1981）。液相增强了物质迁移，但造成晶粒生长加速。用液相烧结制备复合材料的显微结构类似于那些硬质合金。TiB_2粒子形成缺陷晶体的刚性骨架，然而粘接剂，如Ni_3B，Ni_2B，Ni_3B_4或Fe，Cr或Co的相当化合物是基体相。TiB_2晶粒尺寸一般超过20μm（图4-56）。硬质材料相的表面氧化影响到润湿行为。圆形气孔可能积聚在粒子或基体界面或接近于三角结点，从而不能让液相完全渗入。进而Fe^-，Co^-，Ni^-硼化物的挥发可能造成封闭的气孔，因此热压仍要求有液相的均匀分布，粒子重排以及残余气孔的完全排除。与硬质合金相反，基体相非常脆，例如，Ni_3B的$K_{Ic}=1.4-1.9MPa \cdot m^{1/2}$（Finch等，1984），因而不能改善力学性能。

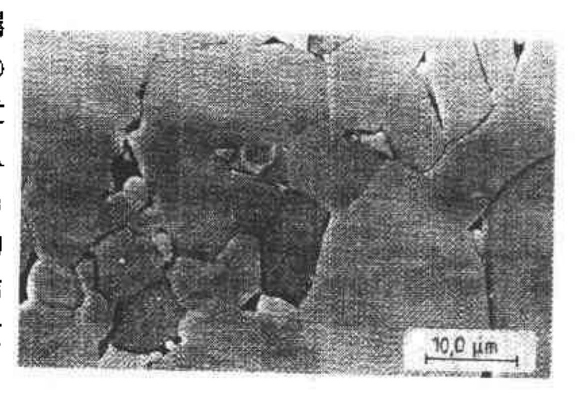


图4-56　粗TiB_2陶瓷，无添加剂于2000℃热压

• p. 234 •

TiB_2基金属陶瓷的工艺类似于众知的WC-Co硬质合金由高韧性和延性的金属粘接高硬度的硼化物相的工艺。最近用Fe代替Ni和Co得到这种金属陶瓷（Yuriditsky，1990；Sigl和Schwetz，1991a；Ghetta等，1992；Jangling等，1991a；Sigl和Jungling，1992）。尽管在相图中仍有某些争论（Shhurin和Panarin，1974；Smid和Kuy，1988；Ottavi等，1992a，b），TiB_2与Fe在1340℃有一低共熔平衡（低共熔的浓度是6.3mol%TiB_2），它能促使液化气相烧结。矛盾存在于低温时相平衡，不论是观察到Fe_2B是在平衡相中还是结果来自于起

始原料的杂质(图 4-57 和图 4-58),然而,很显然由于起始粉末的制造工艺而引入的 O 和 C 杂质将影响到 Fe 的润湿性(图 4-59)。二种组元事实上造成相平衡和烧结动力学上巨大

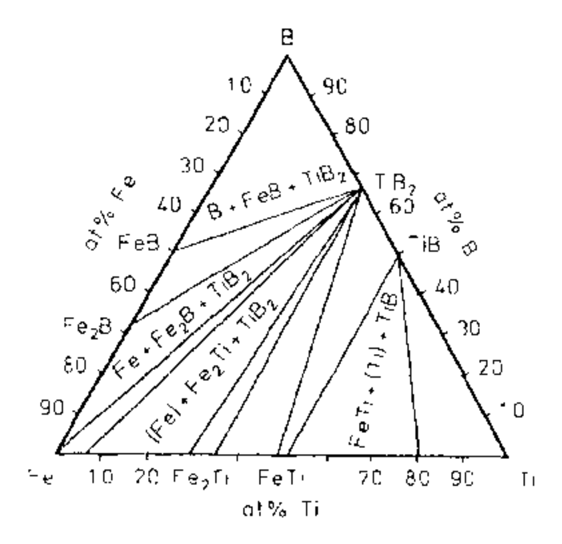


图 4-57 三元 Fe-Ti-B 系统在 1000℃时等温截面(Fedorov 和 Kuzme 1967);暗区:准二元 TiB_2-Fe 平衡;任何 Ti 的失去造成脆性 Fe_2B 和 FeB 相的形成

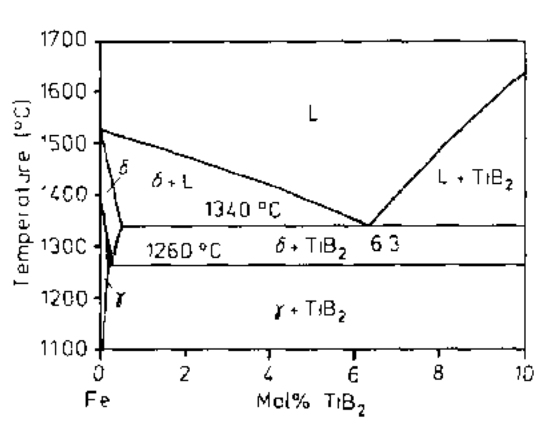


图 4-58 TiB_2-Fe 相图的等值线(Shurin 和 Panarin 1974)

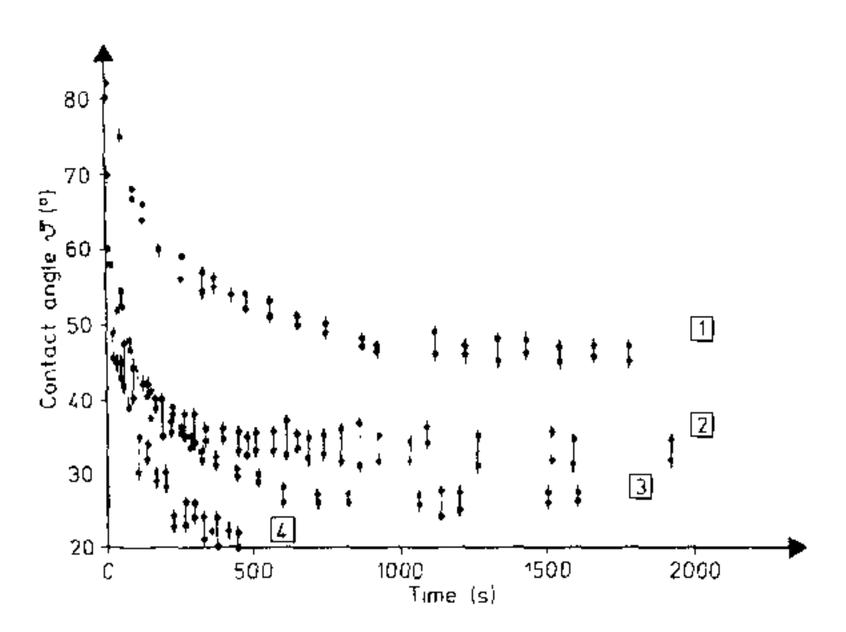


图 4-59 氧污染明显地影响液相 Fe 在 1300℃烧结时对 TiB_2 上的润湿行为(Ghetfa 等 1992);氧含量以 mass%表示;曲线 1:0.68,曲线 2:0.33;曲线 3:0.26,曲线 4:CVD 基板

变化,因此必须用引入金属 Ti,Mo 或 Nd 来补偿,分别形成 TiC,或 Ti_2O_3 以及 Nd_2O_3,其作用如碳或者氧的陷阱,因为在准二元 TiB_2-Fe 系统中含有 14Vol%TiB_2 低共熔浓度,相当接近于金属侧与类似 WC-Co 相比(32Vol%WC)。在烧结过程中,产生液相量较少并使致密化更困难。简单提高温度并不能满足平衡液相联系的缺少,因为在奥斯特瓦尔特烧成过程中伴随有 TiB_2 的加速粗化,由于(Sigl 和 Schwetz,1991a)粘接相的体积百分数范围

在 10%－30%。典型的显微结构非常类似于 WC-Co 硬质合金。自形的 TiB_2 粒子埋在一连续 Fe 基体中。致密化机理主要是溶解和再沉淀以及聚合，即粒子具有共同取向的晶面重排和共生。如果液相的体积百分数超过 30%，那么后面机理是主要的，但可能产生长板粒的生长。经过 1500℃－1800℃之间的无压烧结，残余气孔率取决于最初液相组成。在 1500℃，对于 TiB_2-Fe 系统可获得 88%的理论密度(99%在 1800℃得到)；然而在 1450℃加 Ti 可得到 98%理论密度，同时加 Ti-Nb 则为 96.7%；热压和热等静压在较低的粘接剂含量下，得到密度＞98%。

• p. 235 •

含金属基础胶凝硼化物也可由三元过渡金属硼化物 τ-、ϕ-和 ω-型来加工，因为这些复合材料能容易由金属熔化来获得液相烧结。τ 相一般具有组成为 $M^{I}_{21}M^{II}_{2}B_6$，可在三元系统中观察到，M^{I} = Fe，Ni 或 Co 和 M^{II} = Zr，Hf，Nb，Ta 或 W，M^{I} 作为液相(Schöbel 和 Stadelmaier，1965；Lugscheider 等，1980，1982)。含 τ-相金属陶瓷成功地被用于用等离子喷涂、火焰喷涂和反应焊接生产耐磨、耐腐蚀涂层(Lugscheider 和 Eschnauer，1987)。ϕ-和 ω-相的化学计量分别是 $M^{I}M^{II}B$ 和 $M^{I}_{2}M^{II}B_2$，M^{I}代表 Cr，Mo，Ta 或 W，而 M^{II} 适用于 Fe，Ni 或 Co，以及其固溶体。例如，B-Co-Mo 系统的等温截而见图 4-60，图上 τ-和 ϕ-相二者均与作为粘接剂的 Co 结合(Haschke 等 1966)。然而系统用 Fe 代 Co，那末 ϕ-相并不存在，因为 ω 是与液态金属处于平衡，因此与 Fe 形成一金属陶瓷材料(图 4-61)。相组成处在与金属准二元平衡容易在 1500－1700℃间无压液相烧结，Mo_2FeB_2-Fe 金属陶瓷含 Ni 或 Cr 作添加剂已经开发成耐磨部件(Takagi 等，1984；1987a，b)。

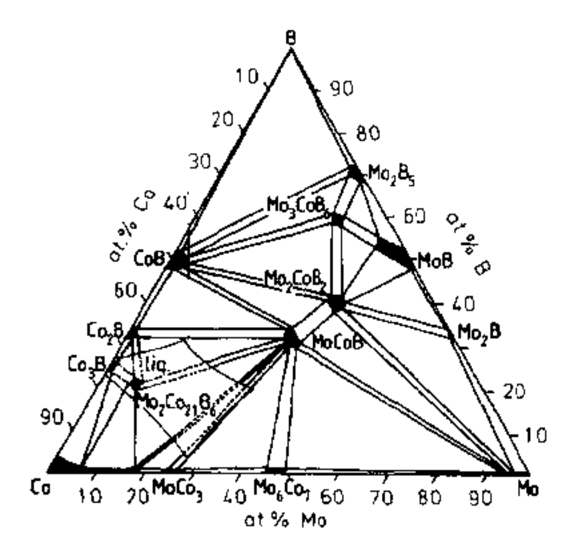


图 4-60　在 1000℃时 B-Co-Mo 系统的等温截面单位 at%；液相在附近形成用"liq"表示(Haschke 等，1966)

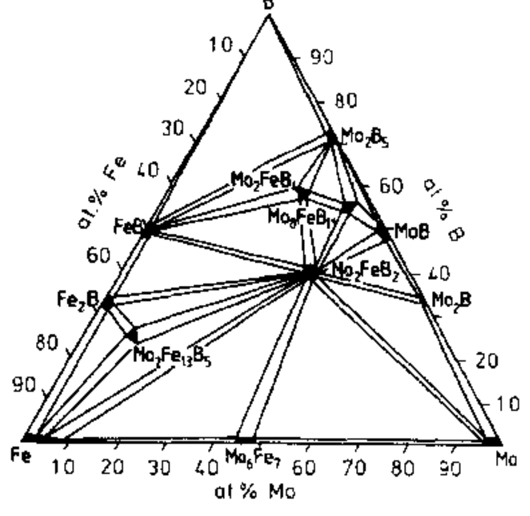


图 4-61　B-Fe-Mo 系统在 1000℃时的等温截面；单位：at%(Haschke 等，1966)

4.6　硼化物和碳化物陶瓷的显微结构增强

强化与增韧概念大都是从断裂力学考虑导出和成功应用于氧化物和氮化物陶瓷。对

硼化物和碳化物基材料也被证明有效，陶瓷力学性能改善的首要步骤通常应该是：

烧结到密度>98%；

避免缺陷和显微结构的不均匀性，例如大气孔、杂质、团聚体、巨大晶粒生长等；

降低晶粒生长；

玻璃晶界相的晶化。

此外，强化、增韧的措施如：

金属基增强；

用烧结助剂使晶粒尺寸细化；

相变增韧；

裂缝阻止，裂缝偏转或分枝；

裂缝桥联和侧面磨擦。

已经进行广泛研究，与氧化物相反，由于化学复杂性对硼化物和碳化物材料这些机理的应用范围是极有限的。

在下面一节中将详细讨论特殊材料组合、有关制备技术和材料性能的改善。其中特别将注意力放在显微结构特征上，希望增韧和强化机理起作用。

4.6.1 金属基增强

金属基金属陶瓷的工艺，用碳化硼作为分散相在平衡条件下是非常有限的，因为 B_4C 与所有金属反应，除了 Ag，Cu，Sn 和 Zn 之外。形成金属硼化物和石墨或金属碳化物(例如 Hamjian 和 Lidman，1952)系统具有不活泼的反应动力学，然而具有有吸引力的力学性能的复杂低温材料曾被研究过。由乌克兰发展的采用含 Ti 的青铜作为粘接相，Ti 与 B_4C 反应得到 TiB_2 被用于活性钎焊和改善润湿性能，纯 Cu，Sn 或 Zn 或其合金用来渗入到 B_4C 粉末坯体中经常失败，原因是润湿性太差(润湿角>90°)，但用加入 Cr 或其它可与 B_4C 反应的金属更接近平衡条件时，润湿性可加以改善。

用 Al 曾获得其它含 B_4C 粒子的金属基复合材料，因为较慢反应动力学过程是基于液 Al 渗入到一多孔 B_4C 坯体中，温度在 700－1200℃之间，因为 Al 在 600℃熔化，且在稍高温度下即显示高蒸汽压，在 1000－1880℃之间平衡，液态 Al 是与一饱和 Al 的 $B_{12}(B,C,Al)_3$ 固溶液，当含少量液相时不容易被利用作液相烧结。正如 Halverson 等(1989)指出，用液 Al 渗入素坯或预烧结，在多孔 B_4C 坯体中更有效。获得金属增强的 B_4C 金属陶瓷材料而不是液相烧结的 B_4C 陶瓷，润湿行为强烈受 B_4C 粒子表面的氧化层影响(Halverson 等，1985)，但可用过热的熔体来改善。在 Al 的熔点和接近 1000℃之间，润湿角为 100－150℃，随着保温时间延长到数千小时此值会下降很多(Halverson 等，1989)。因此，在该温度范围内，只有热压或热等静压才能得到高密度金属陶瓷。1000－1200℃以上，几分钟退火即能获得适当润湿性能，由于毛细管力和相反应同时致密化，金属-陶瓷界面结合良好。在渗入过程中，Al 与 B_4C 发生反应，低于 1200℃，Al_4BC，AlB_2，AlB_{12}和 $AlB_{12}C_2$ 在数十小时内形成。然而高于 1200℃，Al_4C_3，AlB_{12}和 $AlB_{24}C_4$ 的生成更有利(Halverson 等，1989)。如果复合材料用快速加热渗入和快速冷却来制备，大部分 Al 基保留不起反应。基体随后在 800℃、热处理 20 小时由于碳化铝和硼化物析出而硬化。力学性能由 Al 基所决定，可得到 $K_{Ic}=5-16MPa\cdot m^{1/2}$和 $\sigma=200-680MPa$(取决于金属粘接剂的质量和体积百分

数）。31Vol%Al的复合材料的维氏硬度为15.70GPa，通过退火处理可提高到19.40GPa。

• p. 237 •

类似金属基复合材料用 B_4C，SiC 和 TiB_2 作为填充料，可用所谓的 Lanxide-或 Dimox 工艺(直接金属氧化)来制备。Al 或 Ti 基液体与陶瓷粒子混合物——晶须或板粒状——缓慢地在空气、氧或氮中分别转换成氧化铝或氮化钛(Newkirk 等 1986；Antolin 和 Nagelberg，1992；Nagelberg 等 1992)。这种自蔓延反应产生氧化物或氮化物相柱状晶，与 B_4C，SiC 或 TiB_2 杂质以及残余填充金属通道对强度和韧性贡献显著。SiC-Al_2O_3 复合材料具有优良断裂韧性 8－15MPa・$m^{1/2}$，以及断裂强度 500－800MPa。它们已经显示出高抵抗腐蚀磨损的性能(Weiusteiu 1989)。

另一制备金属基硼化物和碳化物复合材料的方法是根据 Lanxide 工艺，起始用 B_4C、Ti 和 Zr 反应混合物，分别转换成 TiB_2 或 B_2，强烈热释放易导致复合材料部分熔化。取决于起始组成，残余金属 Ti 或 Zr 或 B_4C 经反应后仍可发现如果 TiC 或 ZrC 作为填料加入，也能获得有兴趣的显微结构(Johnson 等，1991)。

关于 SiC-粒子强化金属基复合材料的文献调查是由 Ibrahim 等(1991)提出的。他们特别强调了 Al 基合金 SiC 含量<40 Vol%的工艺和力学性能，根据 SiC-Al 系统的热力学(Lee 等，1988)，SiC 与 Al 反应低于 1820℃。

$$4Al + 3\,SiC \rightarrow Al_4C_3 + 3Si \tag{4-51}$$

$$4Al + 4\,SiC \rightarrow Al_4SiC_4 + 3Si \tag{4-52}$$

这些反应在三元低共熔点 580℃以上，此时 Al 是处在液态动力学上增强，1820℃以上一富 Si 和 C 的 Al 熔体与 SiC 平衡，但这样高温不适合于复合材料加工，因为 Al 的高蒸发速率。界面 Al_4C_3 反应层的形成必须考虑在低温润湿和渗入时进行的粘接，但也可能增加界面裂开和气孔的风险。根据不同制备工艺发展，如液态金属-陶瓷粒子混合物 SiC 粉末注射到熔体或若干搅拌过程，粉末或纤维预成型体的液态金属渗入，粒子分散在金属熔体中的流变浇注(Rheocasting)，一金属熔体与注射的 SiC 粒子一起雾化混合粒子成型(Osprey process)或固相烧结(Ibrahim 等，1991)。

• p. 238 •

过渡金属如 Co 和 Ni 用于 TiB_2-型硼化物的液相烧结引起奥斯特瓦尔特烧结，但它们化学反应形成 M_xB_y 一型或更复杂的三元相非常脆，因而没有金属增强复合材料能生产，除非在热压过程中采用快速加热，反应至少可部分地避免。如果低硬度的反应层能允许的话，Co 和 Ni 基合金与 TiB_2 和 CrB_2 粒子相结合能成功地改善抗磨损。

具有金属基的胶凝硼化物最近发展用 TiB_2-Fe 系统(Yuriditski 1990；Sigl 和 Schwetz，1991a，b；Ottavi 等，1992a，b；Ghetta 等，1992；Jungling 等，1991b)。尽管在相图方面仍有许多不一致，这些相图是由纯二相金属陶瓷合成的(图 4-58)，作者们同意氧和碳杂质存在它是由于碳热合成 TiB_2 起始粉末所引入的，损害了润湿性能和与脆而硬的 Fe_2B 相的存在有关，而 Fe_2B 相控制了烧结行为，因而也影响了性能，也可阅 4.5.3.2 节。和 WC-基硬质合金相比较，其力学性能有显著高的硬度，含 16Vol%－20Vol%粘接剂的 HV_{10}＝1500－1800GPa，含 6Vol%粘接剂的则是 2000－2300GPa。而弯曲强度 550－900MPa 和断裂韧性 6－10MPa・$m^{1/2}$是比含有中等量 Co 的商业硬质合金的要低(Yuriditsky，1990；Sigl 和 Schwetz，1991)。图 4-62 列出硬度/韧性之间关系比较。金属添加物如 Mo，Cr，Ni 和 Co

到 Fe 基中可以用来制备复合材料，以改进其力学和抗腐蚀性能。图 4-63 表示弯曲强度随粘接相 Mo 的不同体积百分数的增加(Yuriditsky 1990)。

• p. 239 •

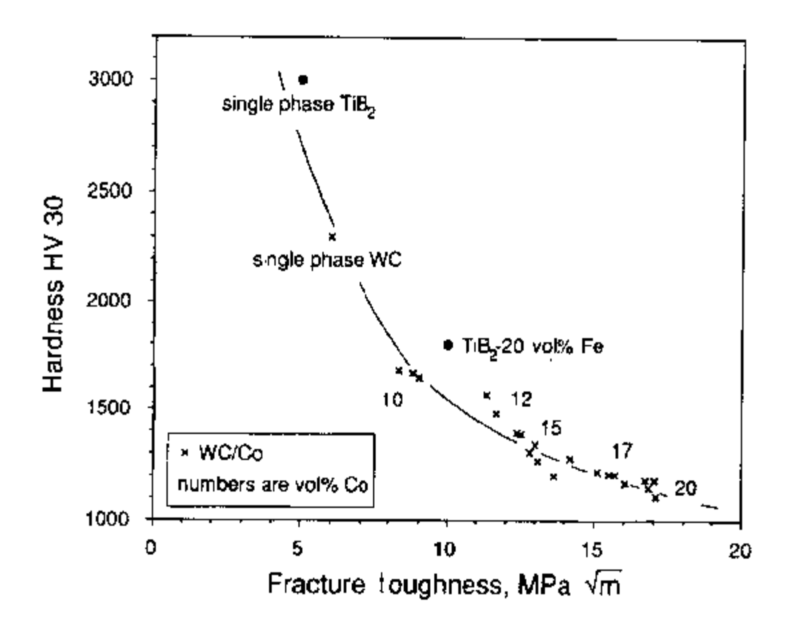


图 4-62　硬质金属和 TiB_2-Fe 复合材料之间硬度-韧性关系(ESK,L. Sigl 提供图片)

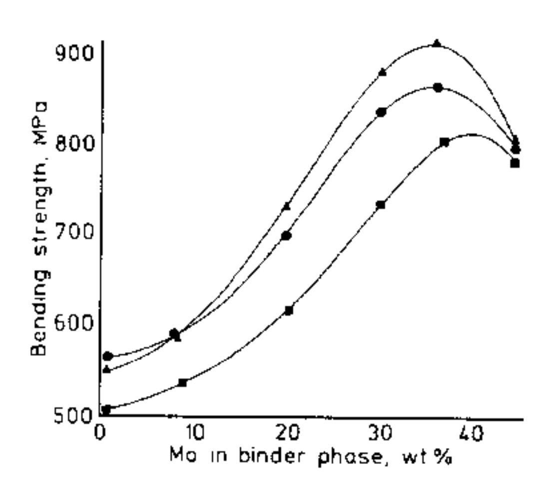


图 4-63　TiB_2-Fe 基金属陶瓷的强度随 Mo 在粘接相中含量的变化(Yuriditsky, 1990) ▲: 12.5Vol% ■: 15Vol%; ●: 17.5Vol%粘接剂

正如在 4.5.3 节中讨论过，三元硼化物含有 Fe,Ni 或 Co 熔体可用无压烧结来制备类似硬质合金的复合材料。材料具有 τ-相(M_{21} M_2^{I} B_6; 其中 M^{I} = Fe,Ni 或 Co,M^{II} = Zr,Hf,Nb,Ta 或 W; M^{I} 作为基体相)，还未发展成工业使用，但 Ni 基合金和 τ 相已用于不锈钢上作抗磨和耐腐涂层(Lugscheider 和 Eschnauer 1987)。

φ-和 ω-相分别具有 $M^{I}M^{II}B$ 和 $M_2^{I}M^{II}B_2$ 化学计量，其中 M^{I} = Cr,Mo,Ta 或 W,M^{II} = Fe,Ni 或 Co,以及它们的固溶体。尽管三元相很脆，金属陶瓷仍显示出优良韧性和强度(σ_b = 1.5－2.5GPa)。耐磨部件如注射成型机的喷嘴、拉丝模、轴承、内衬等已经开发，所用材料主要有 Mo_2FeB_2-Fe 或 Mo_2NiB_2 金属陶瓷(Takagi 等 1984,1987a,b;Komai 等 1992)。这种复合材料的抗腐蚀是由于 Ni 和 Cr 加入而得到改善，但唯一不利因素是抗蠕变性差。

4.6.2 晶粒尺寸细化

烧结添加剂对晶粒生长阻止作用对 B_4C 和 SiC 已研究过，一般在 B_4C 基体中选择品种所形成的相是 Al_2O_3，Al_3C_3 或 SiC，而 SiC 为基体则是 B_4C。它们作用是机械地钉住晶界移动或分隔晶界，因而改变了粒子界面的化学性质和扩散动力学。如果主要相的晶粒生长太快，例如，SiC 烧结过程中最典型新相形成是，最初粉末的脱氧或添加剂和化合物之间化学反应可能结合成生长晶体。石墨、B_4C、Al 或 Al_4C_3 杂质是粗晶工业 SiC 陶瓷的普通特征。

与这些材料相比，用 Al_2O_3 和 Y_2O_3 添加液相烧结 SiC 显示高出 50%的断裂强度(图 4-45)，预烧结和热等静压材料具有弯曲强度高达 900MPa(Storm 1991)。由于均匀性和微细的显微结构，韦伯指数也从一般烧结 SiC 加 B-C 添加物的 5—6 提高到 16，而且裂开途径从穿晶到晶间，与有效微裂缝相结合，断裂韧性最佳达到 6—7MPa・$m^{1/2}$(Kleebe 和 Evans，1990)。

与块体陶瓷相反，所有粒子强化的一个优点将在下面章节中讨论，是基体相的晶粒生长抑制，它直接影响到复合材料的强度。

4.6.3 碳化硅和碳化硼粒子增强材料

碳化硅以晶须，纤维或板粒形式是众知的增强材料，用来增强先进陶瓷氧化铝、莫来石、堇青石、氮化硅和有关基体。因为这些材料将在第 11 卷和 13 卷中广泛报道，本节只指非氧化物复合材料。关于纤维增强 SiC 的卓越评述文章是由 Fitzer 等(1987)发表的.
・p.240・

在碳化硼基复合材料中，碳化硅被分散成孤立粒子，如用简单粉末混合物(Schwetz 等，1983)，机械合金化，或作为晶界相由原位液相反应而成(Telle 和 Petzow，1987a)。另外，用 SiC 涂覆于 B_4C 上(4.4.1.3 节中提到过)，是用聚硅烷前驱体在烧结前沉淀于粉末粒子上，通过热解处理，聚硅烷可转换成 SiC(Lorcher 等，1990)。所有例子中，在 1900℃以上 SiC 的存在抑制了基体强烈的粗化(图 4-64)。通常，B_4C-SiC-基陶瓷可用 SiC 晶须加入来增韧，但是发生多型相变，因为完全致密化需要高温，分解温度 2160℃在 B_4C-SiC 系统中可能容易起反应，且无压烧结很困难，因为应力回复引起纤维附近气孔产生。同时增韧和强化效应并不大，因为杂质和基体的热膨胀系数几乎相同，因此失配应力小。只有由于杨氏模量不同的负荷转移机理，可能比裂纹偏转作用更显著。

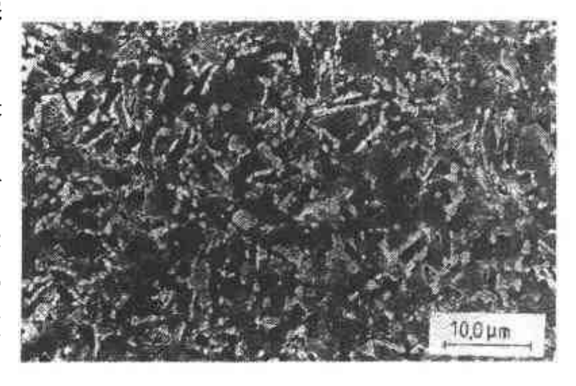


图 4-64 热压涂复聚硅烷的 B_4C 粒子的 B_4C-SiC 复合材料的显微结构(亮区：SiC)

用分散 SiC 粒子来增加 TiB_2 一般是可能的，因为二者在化学上是相容的。结果是裂缝受阻可能达到；但强度和韧性增加很小(LyNgoc，1989)，然而这种复合材料还未被广泛研究过。

Kang 和 Kin(1990)研究了用弥散 B_4C 粒子改进 TiB_2。用 1wt%Fe 作为反应添加

物，在 1700℃、60min、35MPa 下热压，得到密度 99%复合材料。含 10Vol%B_4C 的强度达 700MPa，含 20Vol%B_4C 时，K_{Ic}为 7.6MPa·$m^{1/2}$。由于 B_4C 加入同时提供了抑制晶粒生长和从穿晶断裂转变成晶间断裂模式。因此，研究该系统在富 B_4C 一侧，也指出最佳性能是在接近 60Vol%－70Vol%B_4C 范围(见 4.6.5 节)。强度和韧性机理转变大多发生在组成为 40Vol%－50Vol%B_4C 中。整个系统是由 Nishiyama 和 Umekawa(1985)采用超细 B_4C 和 TiB_2 粉末无压烧结进行研究，除了其它性能如抗氧化和耐磨损外，它们报道具有最高强度 650MPa 是 35Vol%TiB_2，最适合硬度 $HR_A = 94$ 是 20Vol%TiB_2。

·p.241·

4.6.4 过渡金属碳化物粒子增强材料

一有兴趣的复合材料将是由碳化硼和过渡金属碳化物相结合。不幸地，这种材料在热力学上是不可能的，因为二者在 900℃以上反应产生过渡金属硼化物加石墨，如(图 4-65)上四元 B-C-Si-Ti 相图 2000℃的等温截面，所示的那样，然而可利用此反应来制备金属硼化物或金属硼化物/碳化硼复合材料，可以通过控制致密化方法，如果碳化硼或游离硼用过量，或者碳被其它添加物结合的话。尽管 B_4C 和金属碳化物不相容是众所周知的，许多尝试被采用来生产复合材料或涂层，但是一旦平衡条件达到就失败。碳化硼物理和化学气相沉积于硬质金属基体上，或 WC 涂覆于碳化硼上是典型问题(例如，Rey 和 Male，1987)。二者情况石墨形成中间层因面造成涂层与基体之的结合差。

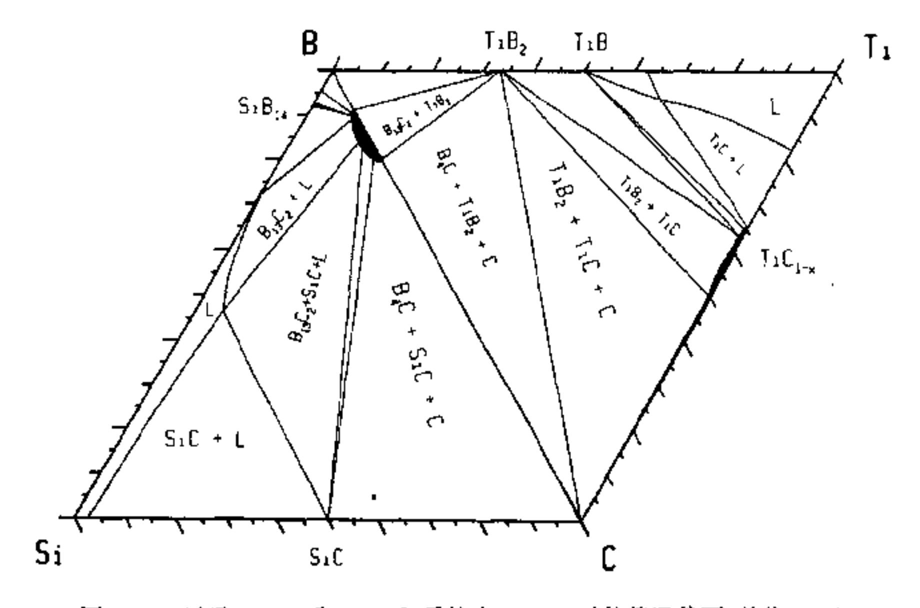


图 4-65 三元 B-C-Si 和 B-C-Ti 系统在 2000℃时的等温截面；单位：at%

·p.242·

非常有希望的碳化物/碳化物复合材料已经开发有 SiC-TiC 系统以 SiC 作为基质相[Wei 和 Becher，1984；Janney，1986，1987；Jiang 等，1989]。弥散 TiC 一粒子明显同时改善了强度和韧性。尽管 TiC 加入并不明显降低致密化温度明显低于 2100℃，SiC 的粗化完全受到抑止从而提高强度到 700－800MPa[Wei 和 Becher，1984；Janney，1986；Jiang 等，1989；Ly Ngoc，1989]。断裂韧性增加到 6.5－7.5MPa·$m^{1/2}$是由于 TiC 和 SiC 二者热膨

胀系数失配引入相当的径向张应力于相界上，以及在基质上产生圆周应力所致。这些应力使裂缝偏转，裂缝分枝和在临界颗粒尺寸以上产生微裂缝。图 4-66 示出裂缝偏析和架桥产生于裂缝尖端的应力屏蔽。由于裂缝侧翼的联锁，摩擦力必须克服才能使裂缝进一步张开。TiC 含量范围一般在 20Vol%－30Vol%如图 4-67 所示。

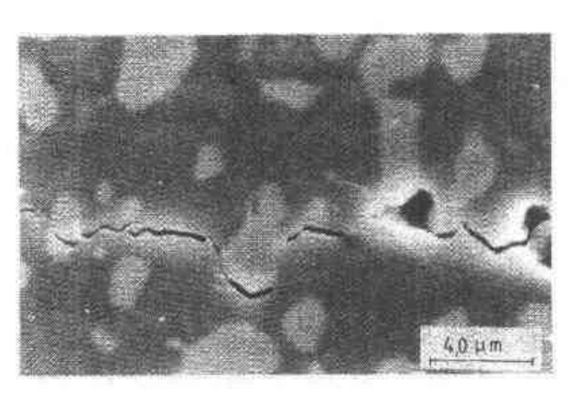


图 4-66 SEM 照片表示在 SiC-TiC 复合材料中裂缝偏析和架桥；亮区 TiC；暗黑基体：SiC(D. LyNgoc 提供)

4.6.5 过渡金属硼化物粒子增强材料

正如 4-68 相图所示，TiC 和 TiB_2 结合热力学上直到 2500℃一直是稳定的，经受一准二元共熔反应(Ordan'yan 等，1975)。此系统用热压甚至无压烧结此低共熔组成在 1600－1700℃时制备出有优良耐磨性材料(Holleck 等，1987)。室温测定维氏硬度 HV_{l}＝23GPa。此值低于纯 TiC 的 27.5GPa 和 TiB_2 的 28.5GPa。然而在 600℃时，复合材料硬度 8.3GPa 远超过块体 TiC 和 TiB_2 的硬度，它们分别只有 6.8GPa 和 7.8GPa，断裂韧性明显改善达到 7.1MPa・$m^{1/2}$。比起块体材料，切削钢和研磨时磨损明显低，主要是"相界增韧"贡献有利于$(111)_{TiC}(0001)_{TiB_2}$粒子界面上产生共同粘合所致(Holleck，1987)。除了这种非常复杂增韧影响，影响裂缝传播机理如裂缝偏折或裂缝阻止是由于硼化物和碳化物之间热失配所致，这对韧性提高有一定作用，然而晶粒生长减缓是由于受晶界被钉紮所致。由相互粒子影响，强度仍为增加，另一例子是使用 WC 作为 TiB_2 的晶粒细化剂，以及 TiB_2

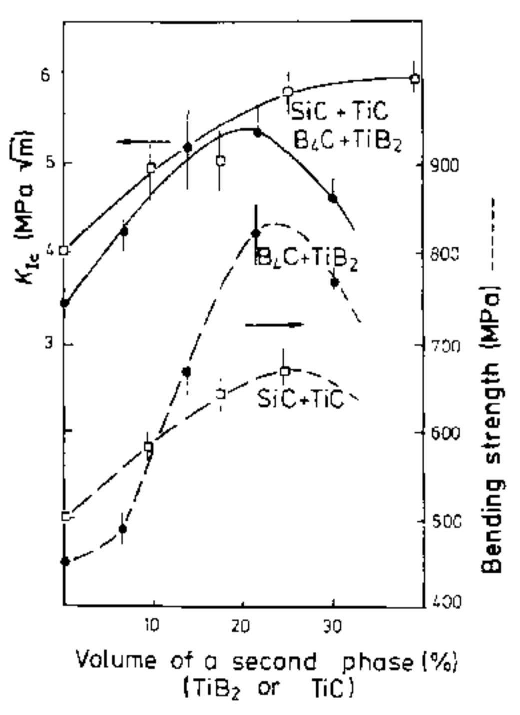


图 4-67 SiC-TiC 和 TiB_2-B_4C 复合材料中体积含量与力学性能关系

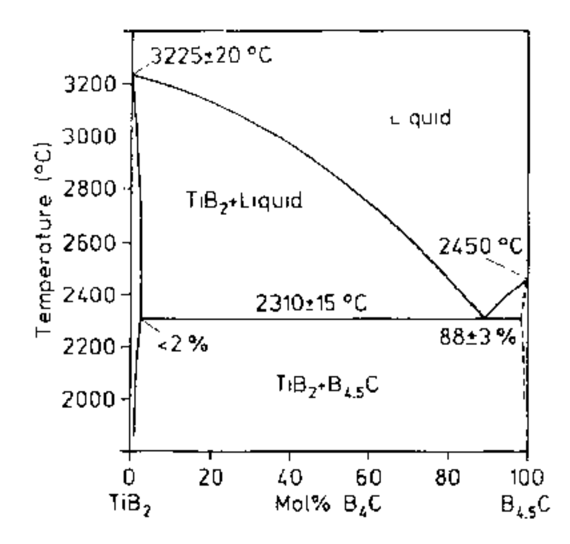


图 4-68 准二元 TiB_2-B_4C 系统的等值线(Rndy 等，1965)

被用作 WC-基材料的添加剂(Murata 等,1967;Binder,1975)。

• p. 243 •

用 TiC 和 TiB_2 从过饱和固溶体中原位析出来高温增强也已经得到好结果。在 TiC-TiB_2 系统,不管 TiC 或 TiB_2 作为主晶体对于相应少量相而言,或者作为沉淀物(Venables,1967;Williams,1966;Ramberg 和 Williams,1987)的少量 B 作为添加剂加到 TiC 中,在 1600℃能增加临界溶解剪切应力 6 倍(如果沉淀物形成于 TiC 的(111)滑移面上)。

含过渡金属二硼化物一特别是 TiB_2-的碳化硼基复合材料已经广泛地研究作为切削刀具和磨损部件(Nowotny 等 1961;Ordan'yan 等,1975;Lange 和 Holleck,1985;Holleck 等,1987;Hofmann 和 Petzow,1986;Telle 和 Petzow 1986,1988;Telle 等,1988)。因为二相直到 2300℃热力学上是稳定的(Rudy,1969),复合材料可由无压烧结用 Fe 作添加剂在 2175℃制备,或者不用添加剂由热压和 HIP 来制备。致密化的另一方法可采用反应热压或 MC-B 粉末混合物在压力下的自蔓延燃烧烧结。

$$MC + 6B \rightarrow MB_2 + B_4C \tag{4-53}$$

因为 MB_2-B_4C 粉末混合物的烧结复杂性类似于纯化合物烧结,并由于有利的表面扩散和蒸发-再凝聚反应,燃烧路线更相似,因为放热转换热产生于样品内部,体扩散显著提高以及当碳化物相分解时使晶粒尺寸细化。有一定风险是挥发物如 CO,CO_2,B_2O_3,作为脱氧产物的蒸发甚至 B 气蒸发,其形成是由于热量高度释放所造成。温度超过 2300℃由元素来制备 TiC 和 TiB_2(Rice 等 1986;Richardson 等 1986;McCauley 等,1986;Holt 等,1985;McCauley,1988)。最终转换产品作为添加剂加到起始粉末中,它的行为处于惰性,使反应速度减缓。因此在 TiC/B 混合物情况下,TiB_2 加入或者 B_4C 也能参与的反应为

$$2MC + B_4C \rightarrow 2MB_2 + 3C \tag{4-54}$$

$$3C + 12B \rightarrow 3B_4C \tag{4-55}$$

在这种情况下,B_4C 也处在晶粒细化,这对力学性能非常有利。图 4-69 表示 TiC-B 粉末混合物反应后的显微结构图。图中仍显示出最初 TiC 粒子大小的 TiB_2-B_2C 团聚体。注意到两个反应产物的平均粒子大小接近于 1μm。通常这种反应可采用来制备大多数过渡金属硼化物-碳化物复合材料,因为硼化物通常比个别的碳化物更稳定。

• p. 244 •

致密 MB_2 和 B_4C 复合材料,特别是 TiB_2 和 B_4C,不管它们采用工艺技术比起特定单相材料显示其力学性能改善,热压或热等静压材料的强度提高到 $\sigma_b = 600-800$MPa 的主要作用是来自晶粒生长的抑制,然而韧性改善则是由于裂缝绕着 TiB_2 粒子偏折。对于 B_4C 基与 LaB_6,TiB_2,ZrB_2,NbB_2 和 W_2B_5 的复合材料报道了 $K_{Ic} = 5-7.3\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$(Lange 和 Holleck, 1985)。在 2150℃含 1wt%Fe 添加剂的无压烧结 B_4C/TiB_2 复合材料。当最佳 TiB_2 的体积百分数是 20%时,显示出最高弯曲强度 $\sigma_b = 420$MPa。这比起热压材料强度较低,主要是由于较脆的 FeB

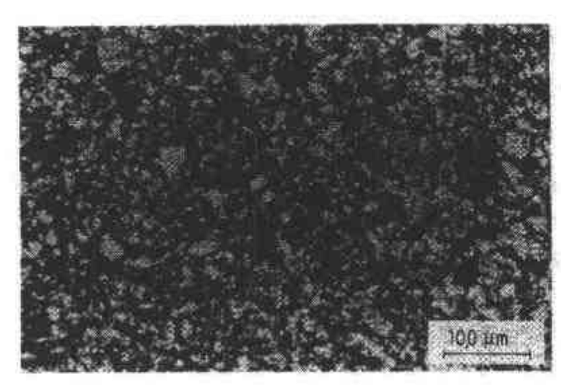


图 4-69 反应热压 TiC B 粉末混合物的 SEM 图;清晰相:亮:TiB_2,暗:B_4C

晶间相所致。随着烧结温度和添加剂量的增加，强度甚至下降到 100—250MPa，这是由于 B_4C 基体差不多有一个数量级的过渡生长粗化结果。

另一成功开发材料的例子是用反应热压来制备 B_4C-TiB_2-W_2B_5 复合陶瓷（Hofmann 和 Petzow1986；Telle 和 Petzow，1988）。由于 B_4C 基体晶粒尺寸的细化接近 0.8—1.2μm，过渡金属硼化物尺寸为 1—2μm，热等静压材料的弯曲强度提高到 σ_b=900—1100MPa。断裂韧性用压痕技术测定是 K_{Ic}=4.5—5.2MPa·$m^{1/2}$，这归因于主动裂缝偏折，以及由裂缝/微裂缝互作用（Telle 和 Petzow，1988）所致。

含过渡金属硼化物粒子的碳化硅基复合材料已经开发用作电子导体，如发热元件和点火器（Jimbou 等，1986；Mchlurtry 等，1986），也可用于高温耐磨部件如气门装置部件和用于超热循环引擎的摇臂凸缘（Janney 1986，1987）。这些复合材料联合了 TiB_2 和 ZrB_2 的高热和电导性以及 SiC 的抗氧化性。另外，由于 2GPa 数量级的热失配应力，增韧机理如裂缝偏转和带有显著作用区应力诱导微裂缝的存在，以及裂缝侧向磨擦产生被证实。Cai 等（1990）和 Faber 等（1991）提出了专门机理 —— 总断裂韧性的作用的详细分析，叙述了应力诱导微裂缝是在接近 150μm 宽的过程区起作用的。

·p.245·

用单轴热压致密化典型条件是 2000—2100℃、压力为 20—60MPa、保持 30—60min，产生 96%—99.8%密度。基体和分散相的粒子尺寸范围分别是在 1—5 和 4—8μm，增强粒子最适合加入的体积百分数是 25Vol%—30Vol%。获得弯曲强度为 710MPa 以及断裂韧性 5.0—5.7MPa·$m^{1/2}$，如图 4-70 所示（Ly Ngoc，1989）。复合材料含 TiB_2 15Vol%时显示其平均强度为 485MPa，断裂韧性 K_{Ic} 为 4.5MPa·$m^{1/2}$（Janney 等，1987），含 50Vol%ZrB_2，HfB_2，NbB_2 或 TaB_2 粒子的 SiC 基复合材料的强度范围也在 400—500MPa（Jimbou 等，1986），类似强度值（480MPa）和极高断裂韧性 7—9MPa·$m^{1/2}$，获得的是含 16Vol%TiB_2 复合材料，是用规模化批量的无压烧结工艺得到的（McMurty 等 1986）。因为烧结是在温度超过 2000℃下进行（无细节给出），产生 98%—99%的理论密度和平均 TiB_2 粒子尺寸为 2.0μm，显然对 SiC 而言，增强相也起到晶粒生长抑制剂作用。SiC/TiB_2 和 SiC/ZrB_2 复合材料的高温强度发现直到 1200℃几乎保持常数，因而优于某些赛隆陶瓷性能（Jimbou 等 1986，McMurtry 等，1986）。

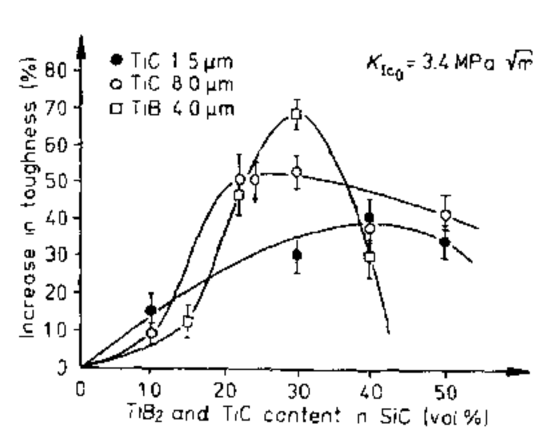


图 4-70 TiB_2 粒子增强 SiC 随 TiB_2 粒径变化其体积含量与力学性能关系（Ly Ngoc，1989）

·p.246·

不同过渡金属硼化物的二硼化物结合在一起研究，特别是 TiB_2/CrB_2 和 TiB_2/W_2B_5 系统，可作为磨损应用和少量作为 Hall-Herould 电池的电极（Koval'chenko 等，1979；Klimenko 和 Shunkowski，1981；Watanabe 和 Kouno，1982；Watanabe，1977，1980；Zdaniewski，1987）。因为过渡金属二硼化物晶体是相同结构构形，即 AlB_2 层状结构，对固溶体的形成进行了广泛研究和用于硬化效应。作为一例子，准二元系统 CrB_2-TiB_2 显示一连续相互

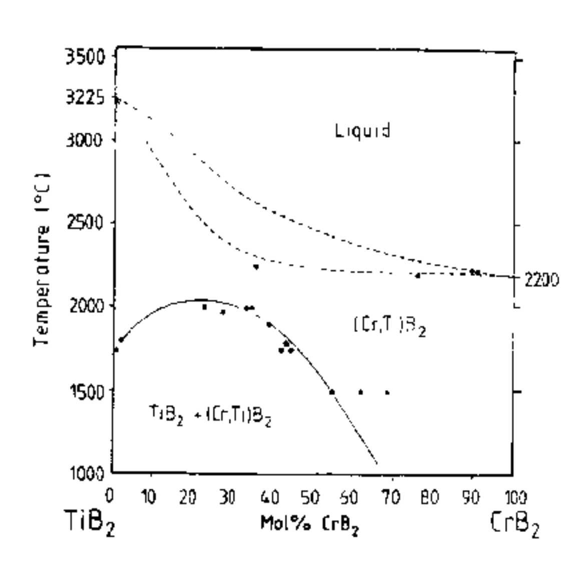


图 4-71 准二元 TiB_2-CrB_2 系统的等值线

固溶度，近似在 2000℃和 2100±50℃之间(Post 等 1954；Telle 等 1992，图 4-71)。但是在低于 2000℃有一溶解度间隙存在，其中 TiB_2 在 CrB_2 中的溶解度在 1500℃是 40mol%，接近 1800℃，CrB_2 在 TiB_2 中的溶解度小于 1mol%，CrB_2 这由于其高的扩散系数帮助了 TiB_2 的致密化。2100℃以上，含 CrB_2 材料部分熔化，这是由于存在一几乎水平的固化线在接近 40mol%CrB_2 和纯 CrB_2 之间，这事实使液相烧结 TiB_2 成为可能，但要冒晶粒过渡生长和 Cr 或 CrB_2 挥发的风险，因为 Cr 的蒸汽压是 4 倍于 Ti 的蒸汽压，此系统预反应和热压材料显示出弯曲强度为 350－500MPa(Kocal'chenko 等 1979；Klimenko 和 Shunkowski，1981)。

在 TiB_2-W_2B_5 系统，对(Ti，W)B_2 均匀区范围的边界在 1500－1700℃之间进行了广泛研究。在 2000℃准二元低共熔温度附近，TiB_2 和 WB_2 低共熔反应为 T_e＝2230±40℃和 90±3mol%WB_2(图 4-72)。WB_2 在 TiB_2 的固溶体在该温度下接近于 63mol%，然而(W，Ti)$_2B_5$ 一型的固溶体在低共熔平衡条件下只含 3mol%。(Ti，W)B_2 固溶体的均匀性范围随温度下降明显变窄，以及在 2000℃时，其是 46mol%－49mol%，而在 1500℃时，是 8mol%－10mol%WB_2。

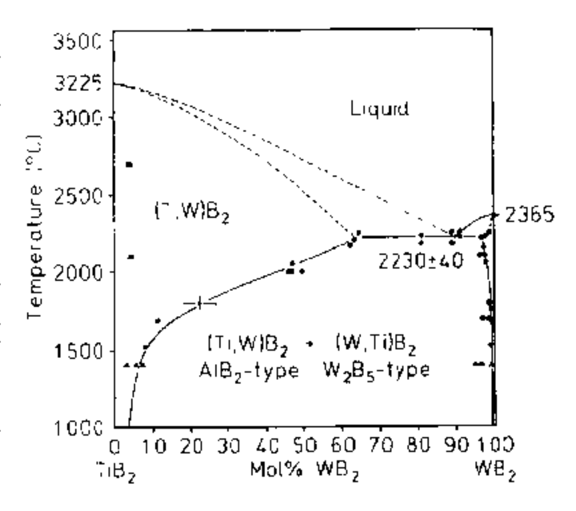


图 4-72 准二元 TiB_2-WB_2 系统的等值线

• p. 247 •

TiB_2-WB_2 粉末混合物的高温处理处在(Ti，W)B_2 固溶度范围内，在 2000℃以上、30－720min 产生理论上均匀、单相的显微结构。随后在 1500℃退火，造成非常细板粒(W，Ti)$_2B_5$ 型晶体的$(0001)_{W_2B_5}$，而且平行于主晶体$(0001)_{TiB_2}$面的外延沉淀(图 4-73)。经过 30－240min 退火，测出这些沉淀长约 0.5－5μm，厚约 0.05－0.2μm，能够用延长热处理时间作时效处理，或者选择高温来得到合适尺寸(图 4-74)。板粒生长也可从近主晶体晶界处非常薄的沉淀处开始。随后沉淀能穿过晶界生长到相邻的富 W(Ti，W)B_2 晶粒，因此产生一互锁显微结构，如图 4-75 所示。裂缝扩散研究证实了沿着 W_2B_5 一型相发生裂缝偏转，这过程藉助于特殊相的杨氏模量热膨胀系数之间差别，以及它们各向异性行为所产生的残余失配应力。关于裂缝互作用类似的重要性是 W 耗尽的主晶体和相邻富 W 固溶体的晶界。在那里，主动裂缝偏转被观察到，它表示 TiB_2 型固溶体的弹性常数和热失配应力二者随组成而明显变化。高温 XRD(X 射线衍射)测定(Ti，W)B_2 固溶体的点阵常数证实

了这种观察(图 4-76,Telle 等,1992)。

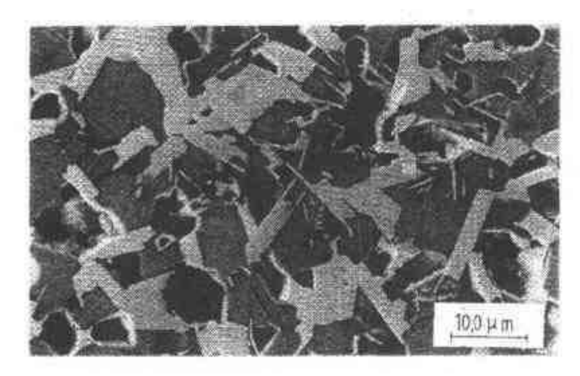


图 4-73 WB_2(亮)沉淀于(Ti,W)B_2 基体中的 SEM 照片

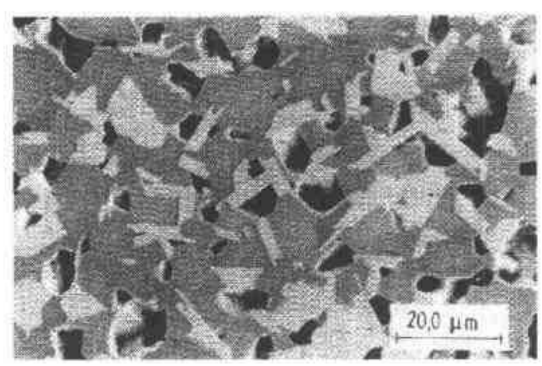


图 4-74 原位反应(Ti,W)B_2-WB_2 复合材料时效带有生长 WB_2 粒子(亮)

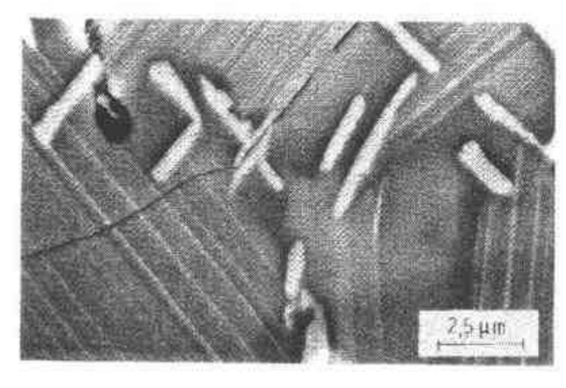


图 4-75 由于 WB_2 沉淀的生长造成晶界互锁

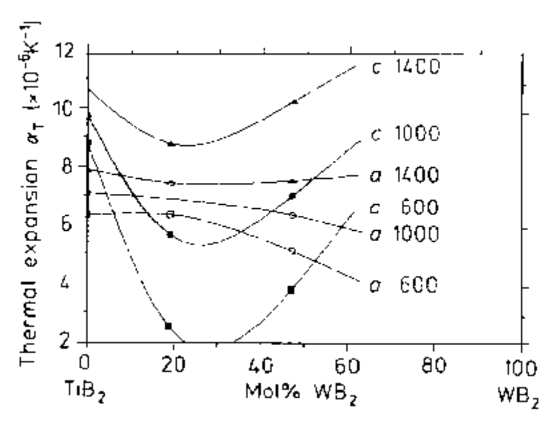


图 4-76 (Ti,W)B_2 固溶体的热膨胀系数

• p. 248 •

更复杂系统 TiB_2-M^IB_2 M^{II}(其中 M^I 是 Hf,V,Nb,Ta,Mo 或 Mn,M^{II} 是烧结添加物质 Co 和 Ni)发展出热压复合材料,其弯曲强度在 850—1000MPa 之间,由于晶粒生长受 1—5wt%M^IB_2 粒子阻止影响(Watababe 和 Kouno,1982;Watanabe,1977,1980;Petzow 和 Telle 1987,图 4-77),在液相烧结过程中 Co-Ni-硼化物熔化体,TiB_2 和 M^I 二者部分溶解和再沉淀为固溶体。晶粒生长减缓的影响以及强度和硬度增加是归因于在 TiB_2/(Ti,M^I)B_2 相界处产生应力,它是由未反应的 TiB_2 作用,如核以及外延沉淀(Ti,M^I)B_2 固溶体之间晶格参数失配所起的作用。在 TiB_2-5wt%、W_2B_5/TaB_2 材料含 1wt%CoB 粘接剂情况中,晶格应变范围在 9×10^{-4}—14×10^{-4}之间取决于热压温度(Watanabe 和 Kouno,1982),用 1.7%TiC 加到上述基本组成中经 1500℃热压和 20MPa 压力保压力 1h,气孔率可由 0.3Vol%—0.7Vol%降低到 0.1Vol%—0.2Vol%。用强化球磨使平均粒径为 1μm 来改善烧结性能,但是氧沾污增加。Watanabe 和 Shoubu(1988)报道了(Ti,Ta)(C,O)固溶体形成,被认为对最初致密化有改善,可得到 1000MPa 弯曲强度。类似多相系统,过渡金属碳化硼用作 TiB_2 无压烧结添加剂,产生二元和三元硼化物(Petzow 和 Telle,1987;Telle 和 Petzow,1988)。砂磨 TiB_2 和 3wt%—10wt%Co 或 Ni 以及 20wt%—35wt%WC 的粉末混合物在真空中 1500—1700℃间烧结,60—120min 得到 98%—99%密度,致密化起始于

980°C以上，由于在 Ti-B-Co/Ni 系统中形成液相(图 4-54)。在早期 TiB_2 和 WC 刚性骨架发展，由于溶解和再沉淀，一(Ti，W)B_2 固溶体生成在残余 TiB_2 粒子上，而后，W-相晶体形成分别具有组成为 WCoB 或 W_2NiB_2。经过冷却，残余液相晶化成 C-和富 Ti-的 CO_3B 或 Ni_3B 固溶体，典型显微结构见图 4-78。在 1700°C烧结 2h 得到平均粒径为 0.8μm，弯曲强度 $\sigma_b=600-680$MPa，$K_{Ic}=6.5-7.5$MPa·$m^{1/2}$，主要归因于裂缝偏转，因为弱的 Co-或 Ni-硼化物晶间界存在。

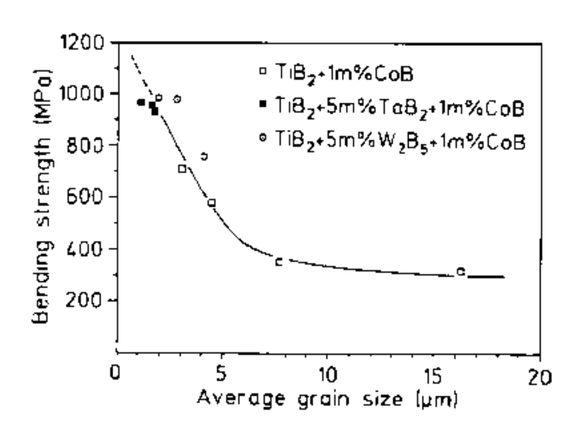


图 4-77　各种 TiB_2-MB_2-M 复合材料的强度和晶粒尺寸(数据来自 Watamabe 和 Kouno，1982)(m%＝mass%)

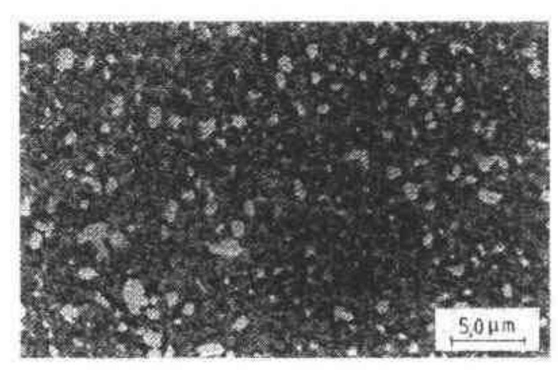


图 4-78　(Ti，W)B_2-W_2NiB_2(ω)-Ni_3B 复合材料的显微结构的 SEM 照；亮区：W_2NiB_2；中间色：Ni_3B；暗：TiB_2

4.6.6　以碳化物-硼化物和碳化物-氮化物-硼化物-硅化物复合材料为基的多相硬质材料

系统研究混合规则是由 Mestral 和 Thevenot(1990)对 TiB_2-TiC-SiC 复合材料的力学和电学性能的研究。它们对每种性能在准三元相图中等位-响应曲线模型用拟合 20 个第 3 级多项式独立系数方法得出，此法是由 Phan-Tan-Lun 等(1989)发展的与试验点的结果进行拟合得出的。计算等弯曲强度曲线以及对热压材料测定指出，接近系统的 TiB_2-TiC 的二元边上有最大值 1100MPa(图 4-79)。最好断裂韧性值是 6.4MPa·$m^{1/2}$是在二元 SiC-TiC 侧(测定和计算的)，在二元 TiB_2-SiC 边以及在三元区近 TiB_2 相得到[67mol% TiB_2 和 16.5mol%SiC，以及 16.5mol%TiC(图 4-80)]。混合物计算法也能用来确认硬度测定值。

· p. 250 ·

为了改善 Ti(C，N)-TiB_2 材料的抗氧化性，Shobk 和 Watanabe(1987)研究了三元复合材料 Ti((C，N)-TiB_2-$MoSi_2$，复合材料含有＜80wt%TiB_2 以及＜60wt%$MoSi_2$，在 1750°C烧结后可获得完全致密。1000°C以上抗氧化对 Ti(C，N)浓度低的较好，即当所有碳氮化物粒子被 TiB_2 或 $MoSi_2$ 相所包围时，观察到金红石和硅酸盐玻璃形成是阻止进一步氧扩散的原由。TiB_2-20wt%$MoSi_2$ 复合材料在真空下 1800°C烧结显示出弯曲强度 600MPa 和硬度 HV2100，然而断裂韧性只有 3.7MPa·$m^{1/2}$。70wt%Ti(C，N)-30wt%TiB_2 复合材料显示三点弯曲强度为 800MPa 和 K_{Ic}为 5MPa·$m^{1/2}$，且硬度为 HV＞2500 的材料作为切削刀具，试验表明，比起商业硬质合金或金属陶瓷，在加工普通碳钢当速度为 300m/min 时其有较长寿命(Shoba Watanabe 1987)。

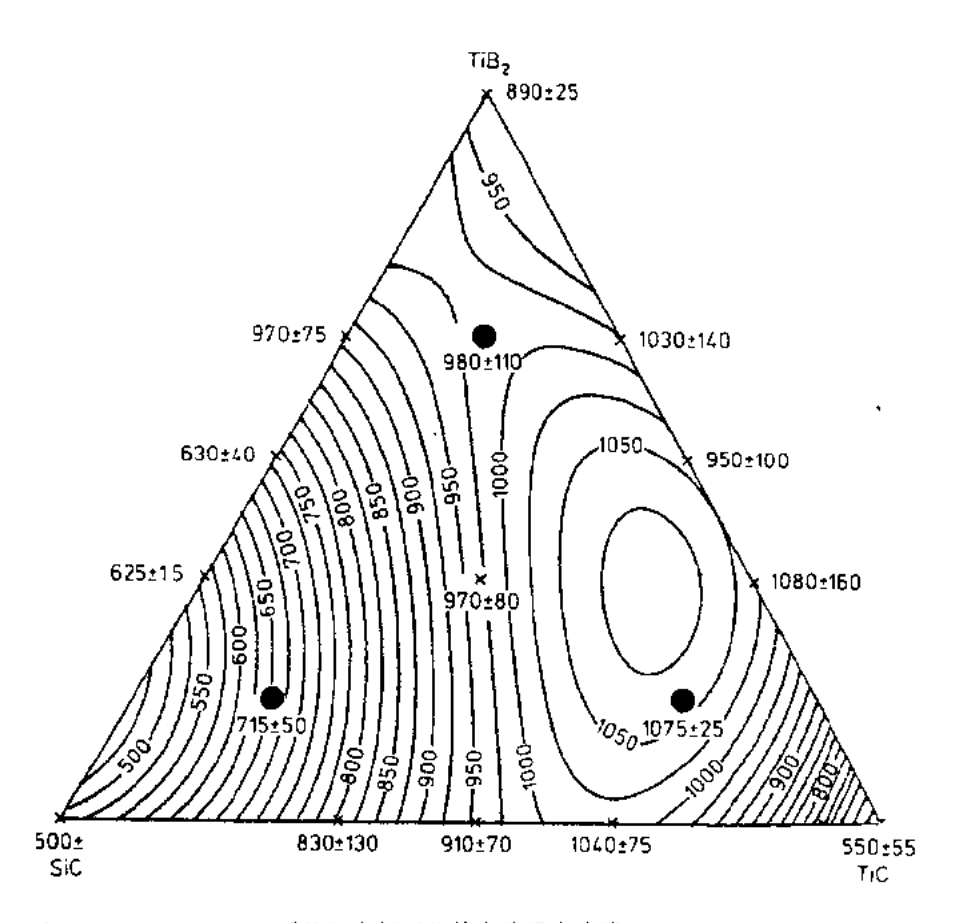


图 4-79　SiC-TiC-TiB₂ 系统复合材料的等弯曲强度曲线(de Mestral Thevenot，1990)

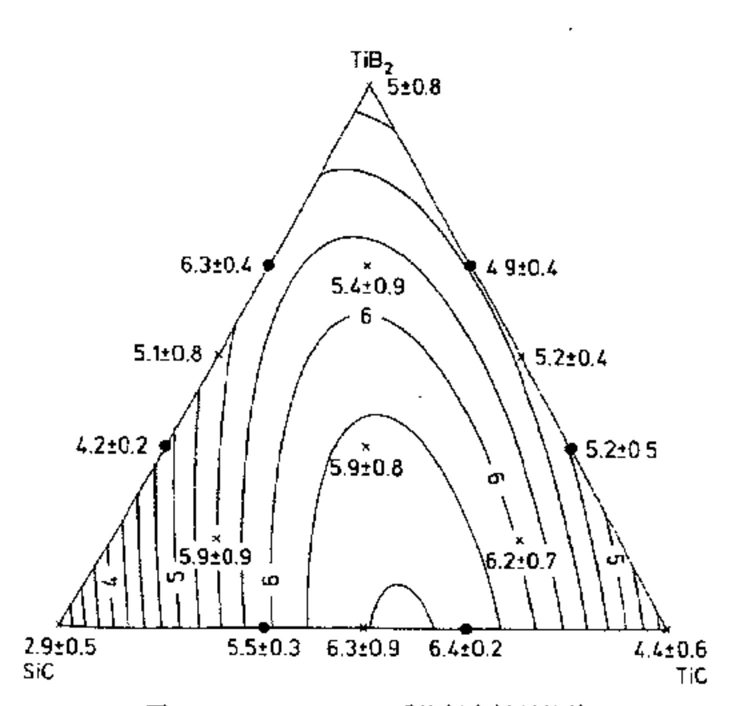


图 4-80　SiC-TiC-TiB₂ 系统复合材料的等断裂韧性曲线(de Mestral Thevenot，1990)

4.6.7 硼化物和碳化物的相变增韧

对氧化物陶瓷最重要增韧措施之一即是由弥散四方氧化锆粒子的相变增韧，但不适用于硼化物和碳化物。ZrO_2 会有失氧趋势，以及热力学上不太稳定的硼化物和碳化物之间化学互作用，分别导致氧化硼或碳氧化物的形成，在某些情况下造成复合材料完全退化。只有在还原条件和高温特殊情况下，它们使硬质材料成功致密化，同时要求碳化硼在氧化锆存在有如下分解：

$$B_4C + ZrO_2 \rightarrow 2ZrO_2 + CO + B_2O_3 \tag{4-56}$$

(Lange Holleck，1985)，然而碳化硅与氧化锆反应形成硅化物，例如

$$4SiC + 5ZrO_2 \rightarrow Zr_5Si_3 + 4CO_2 + SiO_2 \tag{4-57}$$

这二种情况中样品均有明显鼓泡观象，是由于气相化合物逸出所造成的。

另一限制因素是四方氧化锆如果与过渡金属二硼化物相结合则在化学在几何学和力学上存在不稳定性因素。稳定化的添加物如 MgO 或 Y_2O_3 则趋于迁移到晶界上，因为在氧化锆晶格中二价或三价阳离子将被更有利的 Ti^{4+} 所取代。几何学上不稳定性来自于 ZrO_2 的强烈聚合造成粒子粗化，由于高的烧结温度所致。超过临界尺寸的大晶粒当冷却到室温时不能被保留于四方晶型而是自发地相变到单斜晶型，进一步如与团簇结合，相变的 ZrO_2 粒子可使所有其它晶体发生相变，像自动催化反应。力学上不稳定来自于二硼化物的热膨胀的各向异性，它使在 ZrO_2 杂质附近引入径向张应力。自发的四方-单斜相变开始或至少降低了当应力诱导相变增韧发生时 ZrO_2 体积膨胀的作用(Telle 等，1988b)。

· p. 251 ·

ZrO_2-TiB_2 被广泛进行过研究作为主动相变增韧的可能候选者(Watanabe 和 Shobu，1985；Shobu 等 1987；Telle 等，1988；Swain，1991；Franz 等 1992；Tumback 等 1992)。含 ZrO_2 添加物的 TiB_2 复合材料显示了致密化行为的改进和晶粒生长阻止效应(图 4-81)。含 22wt%－60wt%ZrO_2 的复合材料在 1700－1900℃、20MPa 下热压得到密度超过 99.8%(Watanabe 和 Shobu，1985)，然而在 2100℃无压烧结只获得 98%理论密度(Telle 等，1988)。非稳定化的 ZrO_2 体积百分数在 15%－30%之间时强度和韧性同时有明显增

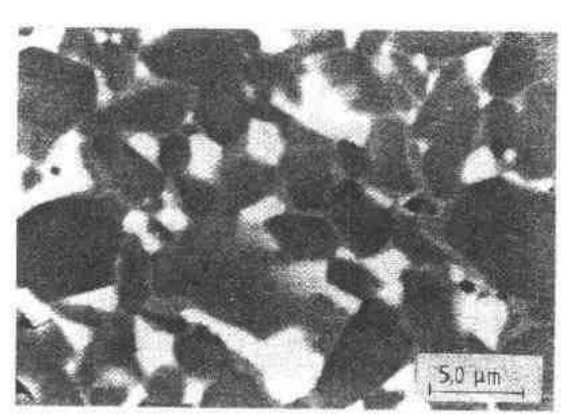


图 4-81 $(Ti,Zr)B_2$-$(Zr,Ti)O_2$ 复合材料的显微结构 SEM 照片暗区：未反应 TiB_2 芯；中间色区：$(Ti,Zr)B_2$ 反应层；亮区：ZrO_2 和 $(Zr,Ti)O_2$

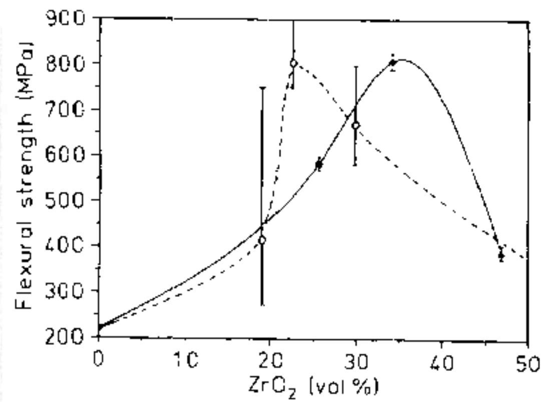


图 4-82 含有不同 ZrO_2 量的 TiB_2-ZrO_2 复合材料的强度(数据来自 Watanabe 和 Shobu，1985；Telle 和 Petzow，1988)

加。取决于显微结构和密度，最高 σ_b 为 800MPa 是分别在 22Vol%或 35Vol%测得，最高 K_{Ic}变化在 8.5－9.5MPa・$m^{1/2}$之间(图 4-82 和 4-83)。硬度随 ZrO_2 添加剂量呈线性下降。在最佳 ZrO_2 含量时，得到硬度为 16－18GPa(图 4-84)。在力学性能上的改进是由于提高 TiB_2 烧结性和晶粒尺寸细化，主动相变增韧(Watanabe 和 Shobu，1985)裂缝偏转以及微裂纹的形成(Shobu 等 1987；Telle 等 1988)。

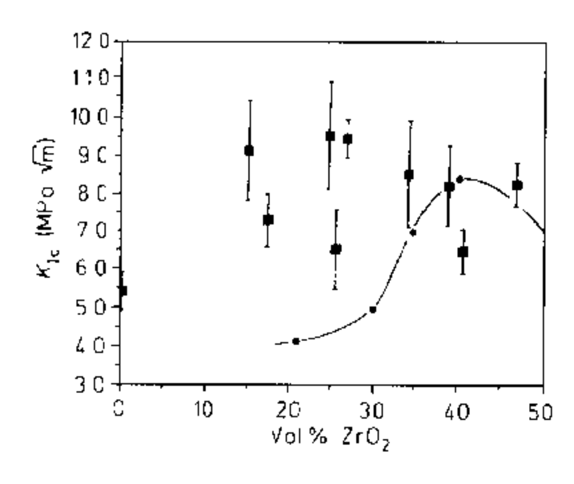


图 4-83　不同 ZrO_2 含量的 TiB_2-ZrO_2 复合材料的断裂韧性(点线数据来自 Watanabe 和 Shobu，1985；切口梁技术，误差标在特征尺寸之内；方形：数据来自 Telle 和 Petzow，1988，压痕技术)

图 4-84　硬度 H 随 ZrO_2 在 TiB_2 在基体中含量增加而下降

・p. 252・

如果 Y_2O_3 加到系统中，那么应力诱导相变增韧更明显。当用掺 1.94mol%Y_2O_3 的 ZrO_2 添加到 40wt%时可获得平均弯曲强度 1250MPa，然而，断裂韧性只有 4－6MPa・$m^{1/2}$，但是随较高 Y-ZrO_2 含量而增加(Shobu 等 1986；图 4-85)。这种韧性相对地小的增加的理由是基体相的高刚度，它降低 ZrO_2 的四方-单斜相变引起的膨胀应变。(McMeeking，1986；Swain，1991)。力学性能的类似行为由掺 Y 的四方 ZrO_2 与 TiC(C，N)的复合材料同样可获得，随 Y-ZrO_2 含量增加，复合材料的强度和硬度有明显增加，同时伴随有中等程度的韧性增加。

未相变四方 ZrO_2 粒子在 TiB_2－基复合材料中存在且无氧化钇添加，可用一显著的 Ti 和 Zr 相互间扩散造成(Ti-Zr)B_2 和(Zr-Ti)O_2 固溶体来解释。在 ZrO_2 粒子的外层，(Zr-Ti)O_2 在 1700℃可能含 14mol%－16mol%TiO_2，因此造成四方相的稳定化，发现在 TiB_2 中 1700℃时最高 ZrB_2 含量是 3.2mol%，进而经过 2000℃－2100℃之间烧结后，证实了在相邻的 TiB_2 和 ZrO_2 粒子间有一晶间相含有锆钛酸盐(Zr，Ti)$_2O_4$，它是由 TiO_2-ZrO_2 熔体转熔而成的(Mchale 和 Scott，1986；Telle 等，1988)。这一变脆的相可以用 ZrB_2 取代 TiB_2 来避免，因为锆酸锆并不存在。然而这些复合材料对自发四方-单斜相变造成大微裂缝非常敏感(图 4-86)。2100℃以上，硼化物-ZrO_2 陶瓷分解是由于硼-氧相互扩散加速。起始于晶界的过渡金属亚氧化物、硼酸盐和氧化硼的形成，它们的挥发引起了复合材料鼓胀。TiB_2，WC，ZrC，TiC 和它们混合物也可用 Y 稳定 ZrO_2 来相变增韧(Ogata，1989)。在

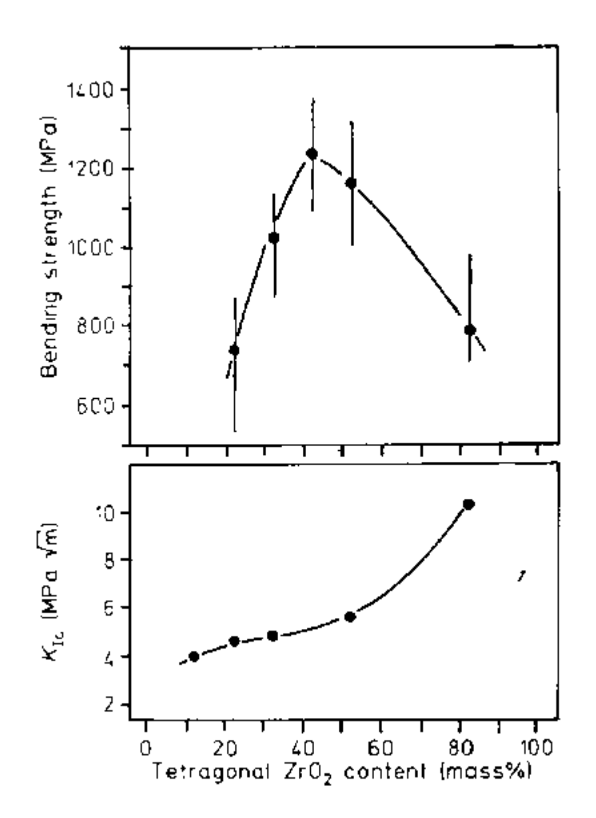


图 4-85　TiB_2-Y-TZP 复合材料在 1500℃烧结的力学性能(Shobu 等,1987)

1600℃热压含 ZrO_2 到 50Vol%的 WC-TZP 混合物可得到几乎致密的复合材料，具有弯曲强度 2300MPa。以及硬度 HV 为 1800℃(HR_A=93.4)。未观察到氧化锆和碳化物之间反应，但是报道有液相出现。像 TiB_2-ZrO_2 和 Ti(C,N)-ZrO_2，氧化锆增强碳化物具有金属特性，可容易用电火花加工来成形。

· p. 253 ·

从努力增强、增韧的结果来看，明显的结论是最高强度获得的是由于裂缝扩展影响机理作用于复合材料上大约为 1－1.2GPa；当获得最佳显微结构时，断裂韧性约为 6－7MPa·$m^{1/2}$。另外，简单二相复合材料一般优于那些更复杂的复合材料。金属基复合材料可能比陶瓷显示更高韧性，但由于蠕变和腐蚀，它在高温下使用受到限制。除了非常出色的 TiB_2-Fe 金属陶瓷外，这些材料用于增强金属就像氧化物弥散于合金中那样，具有挑战性的仍然是来自于硼化物用 Y 稳定的 ZrO_2 的相变增韧，韧性增加是二倍于简单粒子增强，与氧化物和氮化物陶瓷相竞争的碳化物和硼化物已经发展到同样具有卓越的力学性能，但仍欠缺的是它们的价格相当高，以及在高温下弱的抗氧化性。

· p. 254 ·

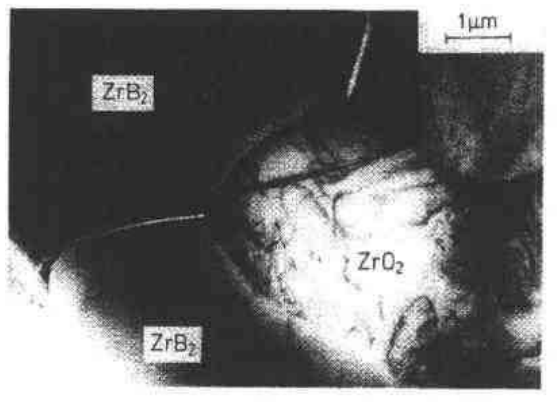


图 4-86　在 ZrB_2-ZrO_2 复合材料同时见到微裂缝的 TEM 照片

4.7　应用领域和展望

除了众知的碳化物砂粒的应用(如：改进路边混凝土的耐磨性，或经常用于地铁、火车站人行道的台阶，或用作研磨、抛光粒子)；陶瓷体材料广泛地用于机械、化学、热和电器领域；机械应用至今仍是碳化物和氮化物等作为材料和部件发展的最重要目标。如果在了解和控制 SiC 和 B_4C 的半导性方面有改进以及在制造适当部件方面有突破的话，就能很方便地转向热和电的应用。进而热的应用重要性可能有相当增加，因为在核和太阳能电站、垃圾焚化炉厂以及其它高温技术上更有效的能量转换或回收将成为常规的结构方面的一个显著要求。当本文在书写时，先进陶瓷的应用的乐观前景明显减退，特别是在作为汽车发动机结构部件或作为高强、高韧替代材料方面的期望明显受挫。这和趋势不仅在欧美而

且也在日本形成，可容易归结为下述问题：(i)在合理价格和质量前提下大规模生产的可靠性的难点（“无缺陷”工艺和部件试验问题）；(ii)专用材料部件设计（采用陶瓷有关脆性所面临的新结构和取代问题）；(iii)高质量原材料和制备工艺的相对高价格（纯度和细的粒度问题）；(iv)近期世界范围内经济衰退限制了材料发展。考虑到这些事实，下面章节中将给予实际和最有可能应用的，以及有些已经指示在目前是可行的基本观念。

· p. 255 ·

碳化物和硼化物的大部分应用是在机械方面，使用它们超高硬度和耐磨性。此外，它们的高模量（刚度）和优良的高温性能——SiC 的情况，综合了抗氧化和腐蚀性——是很有吸引力的。最重要的陶瓷和硬质材料的高温硬度列于图 4-87 中。很明显，碳化物和硼化物优于其它氧化物陶瓷。然而，在高温中，金属性的过渡金属硼化物和碳化物的硬度由于增加了塑性变形（滑移系统的热激发）而强烈下降。另外，温度在 600℃以上抗氧化必须加以注意。另一方面，在室温，B_4C 仅次于金刚石和立方氮化硼，而它们在 500—600℃趋于变弱，由于金刚石结构开始相变成石墨结构（1100℃以上），以及在非氧化气氛中，B_4C 是目前已知的最硬的化合物，因此 B_4C 用作耐磨部件、搅拌及球磨内衬、耐磨板、喷砂、研磨轮子、直升飞机的轻量装甲板，以及作为个人防弹保护玻璃纤维增强塑料的复合材料。

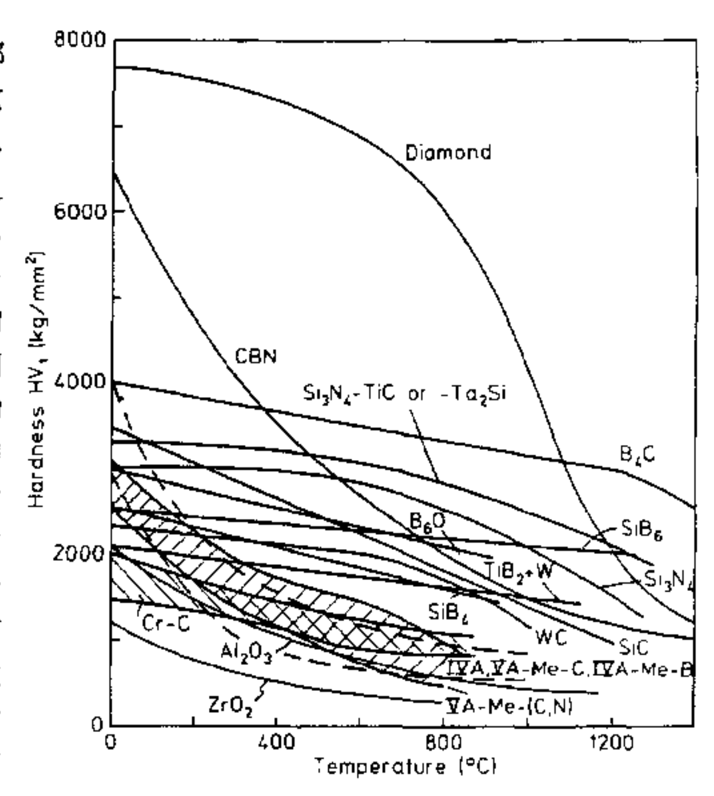


图 4-87 陶瓷材料的高温硬度与金刚石和立方氮化硼比较

· p. 256 ·

取决于显微结构，SiC 比 Si_3N_4 有更高的硬度，但它下降速度要稍快些。类似于 Si_3N_4，SiC 陶瓷也具有高热导率因而有优良抗热震性（图 4-88），被广泛用于机械耐磨部件如滑动环、阀、阀座以及其它几何形状简单部件。但在汽车发动机方面，更强、更韧的 Si_3N_4 是更有希望材料。然而，烧结和热等静压 SiC，则考虑作为转子和蜗轮叶片，也可用作气门装置部件、轧辊和轴承、柱塞和摇臂镶块。此外，已提到 TiC 或 TiB_2 粒子增强 SiC 复合材料，发展成大规模生产，尽管 SiC 基材料显示出有兴趣优点，在有关其重量、刚度和高温稳定性方面超过金属部件，然而简单取代那些现有的、且表现良好的金属材料是不现实的。图 4-89 表示某些例子用于活塞引擎中，它们可由 SiC 基陶瓷来制造。

C-或 SiC-纤维基复合材料基体为 SiC 加工可用液硅渗入或用气相注入方法已经被开发成轻量，耐高温部件在空间应用，如喷嘴、燃烧室以及作为再人导弹和飞船的热保护部

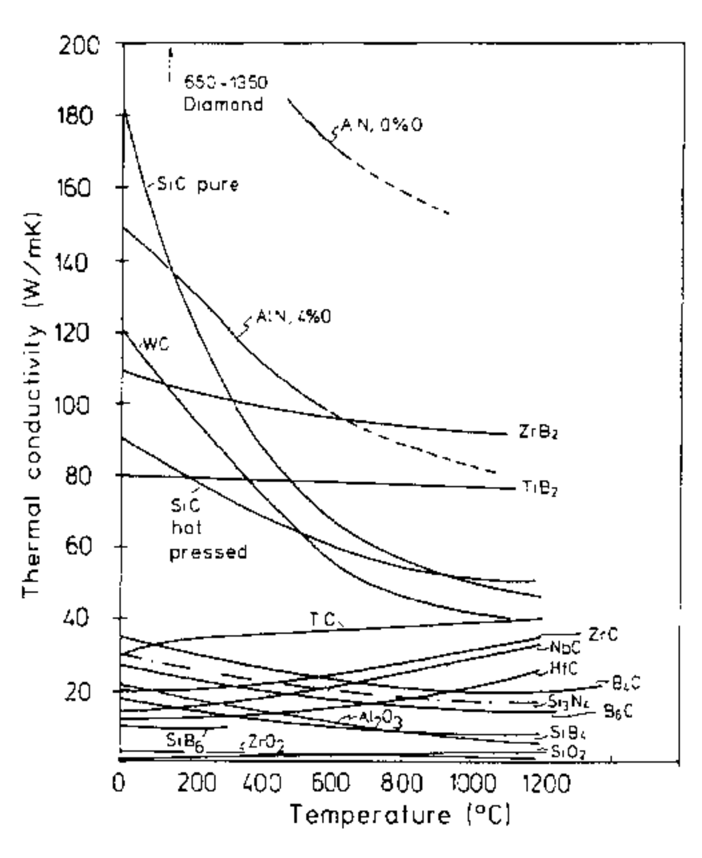


图 4-88 陶瓷材料热导的温度关系

件。类似复合材料也被用作高摩擦刹车片在高速列车中使用，抗热震、高温稳定性、高热导以及抗氧化也是作为优先使用于热交换器中的主要理由。如在垃圾焚化工厂以及太阳能转换中使用，也被用于重油和天然气燃烧的喷嘴和常规电厂和窑炉中使用。此外，高炉，其它钢厂、玻璃厂中热回收装置也用碳化硅材料。

烧结、反应结合或渗硅碳化硅材料，它们的力学性能并不太特殊，被广泛用于窑具、辊棒(快速烧成炉)，以及铁、钢、有色金属和玻璃生产中有关部件。

这些应用中不利因素是在非常高温(>1700℃)下有比较高的 Si 蒸汽压以及在还原气氛中由被动转变成主动氧化，SiO 和 Si 气体从部件表面氧化层下排出而不是产生新的 SiO_2 沉积。

• p.257 •

因为过渡金属碳化物和硼化物也显示出高熔点、极高温稳定性以及大部分情况下比起 Si 化合物更易有蒸汽压，它们通常被认为是有潜力的空间材料，但由于经济、加工难

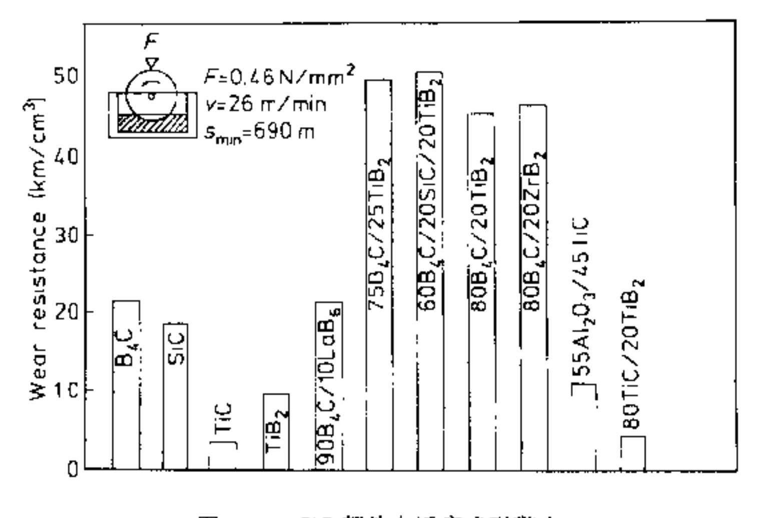


图 4-89 SiC 部件在活塞式引擎中可能应用的领域(Schwetz 等,1983)

度、本征脆性以及低热应力抵抗而使应用变得很遥远。进而在氧化气氛下，金属碳化物和硼化物的应用限制在由于氧化开始的中等温度。另外，在 800－1000℃以上塑性变形趋势是另一限制因素，因此复合材料发展是有利的，但取决于军事或空间研究的发展。除了众知的含碳化物切削刀具如粘接碳化物和金属陶瓷外，含硼化物金属陶瓷也研究了用 TiB_2 和 $Mo_2(Fe)B_2$ 作为硬质相以及 Fe 为粘接剂，TiB_2-Fe 金属陶瓷证明适合于加工铝合金，然而三元硼化物金属陶瓷适合于作注射成型喷嘴、轴承、拉丝维形管和其它不暴露于高温下的耐磨部件。TiB_2/TiC，TiB_2/TiN，$TiB_2/ZrB_2/TaN$ 复合材料，也包括 B_4C 作为一个组分的 B_4C/TiB_2，B_4C/SiC 以及 $BC/SiC/TiB_2$ 由于它们相对高的韧性。可作为切削工具(青铜、黄铜、铝合金)以及钻具(岩石和混凝土)。图 4-90 表示若干粒子增强材料在研磨模型试验下的比较，即候选材料杆相对于－SiC 粒子分散在灰铸铁轮子的对磨试验(Lange 和 Halleck，1985)。

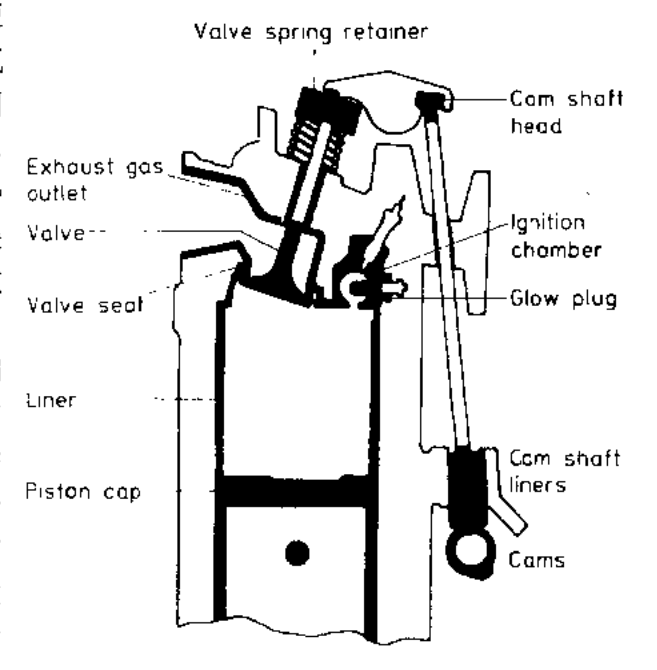


图 4-90 硼化物和碳化物复合材料的腐蚀试验(根据 Lange 和 Hollock；1985；重画)

• p. 258 •

过渡金属硼化物 TiB_2 的应用更集中于用它的高电导性和它抵抗熔体，以及它对金属的良好润湿性能。众所周知的例子是 TiB_2-AlN-BN 蒸发皿(例如 Al，Cd，Ge，Pb，Bi，Cr，Cu，Ag，Au，Mg，Fe，Zn 和 Sb 作为塑料、纸和部件的涂层)以及用于 Hall-Herould 槽电解铝中的电极。后者对这类材料有非常大需求，因为它具有高的电导率和优良的抗冰晶石熔体的腐蚀，但某些不希望有晶界反应(熔体沿着杂质富集晶界渗入)和弱的抗热震性(强的各向异性的热膨胀性)，是成功取代石墨电极的制约因素。其它二硼化物如 ZrB_2 曾被用作结构部件如轴承、喷嘴和注射成型模具、阀和密封件，为了工业上突破仍需进一步开发。例如 ZrB_2-$MoSi_2$ 复合材料显示优良抗腐蚀性能直到 2000℃。

硼化物在功能方面应用也与 B 对吸收或抑制热中子的高截而有关，B_4C 烧结产品曾用作减速元件和在若干设计中作为核反应器的辐照保护部件，进而，B_4C 和 C 结合显示出有相当的热功率，适合于作热电偶的结构可工作到 2300℃。添加 SiC 可作为高温半导体器件和发射蓝光的二极管材料。

总之，碳化物和硼化物陶瓷是作为机械、电子及其它领域应用非常有潜力的材料。大部分碳化物研究是与热、机械性能相关。而硼化物集中于研究基本问题如原子结合和物理输运性能等，而不是研究与应用有关的问题。因此，有机会——取决于经济情况以及未来关键技术的需求——这些材料可能扩大它们的重要研究范围。

4.8 参考文献

Acheson, E. G. (1892), Br. Patent 17911.

Acheson, E. G. (1893a), U.S. Patent 402767.

Acheson, E. G. (1893b), *J. Franklin* (9).

Adlassnig, K. (1958), *Planseeberichte für Pulvermetallurgie 6*, 92.

Akashi, T., Lotrich, V., Sawaoka, A. (1985), *J. Am. Ceram. Soc 68(12)*, C-322.

Allen, R. D. (1953), *J. Am. Chem. Soc. 75*, 3582.

Alliegro, R. A., Coffin, L. B. Jr, Tinklepaugh, J. R. (1956), *J. Am. Ceram. Soc. 39*, 386.

Andersson, S., Lundström, T. (1968), *Acta Chem. Scand. 12*, 3103.

Angelini, P., Becher, P. F., Bentley, J., Brynestad, J., Ferber, M. K., Finch, C. B., Sklad, P. S. (1986), in: *Science of Hard Materials, Proc. 2nd Int. Conf. Science of Hard Materials*, Rhodes, 1985: Almond, E. A., Brookes, C. A., Warren, R. (Eds.), Inst. Phys. Conf. Ser. No. 75. Bristol, UK: Adam Hilger, pp. 1019–1032.

Antolin, S., Nagelberg, A. S. (1992), *J. Am. Ceram. Soc. 75(2)*, 447.

Aravamudham, R. (1967), *Z. Metallkd. 58(3)*, 179.

Armstrong, D. R. (1987), in: *Proc. 9th Int. Symp. on Boron, Borides, and Related Compounds*, Duisburg, Germany, September 21–25 (1987): Werheit, H. (Ed.). Duisburg: University Press, pp. 125–131.

Armstrong, D. R., Bolland, J., Perkins, P. G. (1983), *Acta Crystallogr. 39*, 324.

Aronsson, B., Lundström, T., Rundqvist, S. (1965), *Borides, Silicides and Phosphides, A critical review of their preparation, properties and crystal chemistry*. London: Methuen; New York; Wiley.

Aronsson, B., Lundström, T., Engström, I. (1968), in: *Anistropy in Single Crystal Refractory Compounds*, Vol. 1. New York: Plenum Press, pp. 3–22.

Aselage, T. L., Emin, D. (1991), in: *Boron-Rich Solids. Proc. 10th Int. Symp. Boron, Borides, and Related Compounds*, Albuquerque, NM, 26–30 August 1990, AIP Conf. Proc. 231: Emin, D., Aselage, T. L., Switendick, A. C., Morosin, B., Beckel, C. L. pp. 177–185

Aselage, T. L., Emin, D., Wood, C. (1989), in: *Trans. 6th Symp. Space Nuclear Power*, Albuquerque, NM, Jan. 8–12, 1989: pp. 430–433.

Aselage, T. L., Tallant, D. R., Gieske, J. H., Van Deusen, S. B., Tissot, R. G. (1990), in: *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides, and Borides. Proc. NATO Adv. Res. Workshop*, Manchester 18–22 Sept. 1989, NATO ASI Series E, Applied Science, Vol. 185: Freer, R. (Ed.). Dordrecht: Kluwer, pp. 97–112.

Baik, S., Becher, P. F. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 527

Baumgartner, H. R., Steiger, R. A. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67(3)*, 207.

Beauvy, M. (1984), in: Conf. Abstract, 8th Int. Symp. Boron, Borides, Carbides and Related Compounds: Tsagareishvili, G. V. (Ed.). Tbilisi: Acad. Sci. Georg. S.S.R., p. 25.

Beauvy, M., Angers, R. (1980), *Sci. Ceram. 10*, 279.

Becher, H. J., Thevenot, F. (1974), *Z. Anorg. Allg. Chem. 410*, 274.

Benesovsky, F. (1966), *Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie*. Weinheim: VCH, Vol. 9, p. 122.

Billington, W. R., Chown, J., White, A. E. S. (1965), in: *Special Ceramics*: Popper, P. (Ed.). London: Academic Press, pp. 19–34.

Bind, J. M. (1979), *Mater. Res. Bull. 14*, 1173.

Binder, F. (1975), *Radex-Rundschau 4*, 531.

Birnie III, D. P. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69(2)*, C-33.

Böcker, W., Hausner, H. (1978), *Powder Metall. Int. 10*, 87.

Böcker, W., Hausner, H. (1979), *Powder Metall. Int. 11*, 83.

Böcker, W., Landfermann, H., Hausner, H. (1978), *Powder Metall. Int. 10(2)*, 87.

Böcker, W., Landfermann, H., Hausner, H. (1979), *Powder Metall. Int. 11(2)*, 83.

Bonnke, M., Fitzer, E. (1966), *Ber. Dtsch. Keram. Ges. 43(2)*, 180.

Brochert, W., Kerler, A. R. (1975), *Metall 29(10)*, 993.

Borisova, A. L., Borisov, Yu, S., Polyanin, B. A., Shvedova, L. K., Kalinovskii, V. R., Gorbatov, I. N. (1986), *Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 25*, 769.

Bouchacourt, M., Thevenot, F. (1979), *J. Less-Common Met. 67*, 327.

Bouchacourt, M., Thevenot, F. (1981), *J. Less-Common Met. 82*, 227.

Bouchacourt, M., Brodhag, C., Thevenot, F. (1981), *Sci. Ceram. 11*, 231.

Bougoin, M., Thevenot, F. (1987), *J. Mater. Sci. 22*, 109.

Bougoin, M., Thevenot, F., Dubois, F., Fantozzi, G. (1985), *J. Less-Common Met. 114*, 257.

Brenner, W. (1960), in: *Silicon Carbide, A High Temperature Semiconductor*: O'Connor, J. R., Smiltens, J. (Eds.). Oxford: Pergamon, pp. 110 114.

Brodhag, C., Bouchacourt, M., Thevenot, F. (1983), in: *Ceramic Powders*, Material Science Monographs 16: Vincenzini, P. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, pp. 881–890.

Browning, R., Smialek, I L., Jacobson, N. S. (1987), *Adv. Ceram. Mater. 2*, 773.

Brukl, C. E. (1965), *Ternary Phase Equilibria in Transition Metal Boron–Carbon–Silicon Systems Part II: Ternary Systems, Vol. VII: The Ti–Si–C, Nb–Si–C and W–Si–C systems*, Tech. Rep. No. AFML-TR-65-2, Wright, Patterson Air Force Base, OH.

Cahn, R. W. (1954), *Adv. Phys. 3*, 363.

Cai, H., Gu, W.-H., Faber, K. T. (1990), in: *Proc. Am. Soc. Composites, 5th Techn. Conf. on Composite Materials*: pp. 892–901.

Carter, W. D., Holloway, P. H., White, C., Clausing, R. (1988), *Adv. Ceram. Mater. 3*, 62.

Čech, R., Olivierus, P., Seijbal, J. (1965), *Powder Metall. 8(15)*, 142.

Champagne, B., Angers, R. (1979), *J. Am. Ceram. Soc. 62*, 149.
Clark, H. K., Hoard, J. L. (1943), *J. Am. Ceram. Soc. 65*, 2115.
Coble, R. L., Hobbs, H. A. (1973), in: *Investigation of Boride Compounds for Very High Temperature Applications*: Kaufman, L., Clougherty, E. V. (Eds.). N.T.I.S. Report AD 428006. Springfield, VA: Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information, pp 82–120.
Conard, J., Bouchacourt, M., Thevenot, F. (1986), *J. Less-Common Met. 117*, 51.
Cowless, A. H., Cowless, E. H. (1885), U.S. Patent 319945.
Cutler, R. A., Jackson, T. B. (1988), in: *Proc. 3rd Int. Symp. Ceramic Materials Components for Engines*: Tennery, K. J. (Ed.). Westerville, OH: Am. Ceram. Soc. Inc., pp. 309–318.
Cutler, L. B., Miller, P. D., Rafaniello, W., Pask, H. K., Thompson, D. P., Jack, K. H. (1978), *Nature 275*, 434.
De Novion, C. H., Landesmann, J. P. (1985), *Pure Appl. Chem. 57(10)*, 1391.
DeHoff, R. T., Rummel, R. A., LaBuff, H. P., Rhines, F. N. (1966), in: *Modern Development in Powder Metallurgy*: Hausner, H. H. (Ed.). New York: Plenum, pp. 310–330.
Dole, S. L., Prochazka, S. (1985), in: *Ceramic Engineering and Science Proc. 6(7/8)*: Smothers, W. J. (Ed.). Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 1151–1160.
Dole, S. L., Prochazka, S., Doremus, R. H. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72(6)*, 958.
Dolloff, R. T. (1960), WADD Tech Rep. 60-143. Wright Patterson Air Force Base, OH: Wright Air Development Division, p. 22.
Dörner, P. (1982), Dr. rer. nat. Thesis, University of Stuttgart, F. R. G.
Dufek, G., Wruss, W., Vendl, A., Kieffer, R. (1976), *Planseeberichte für Pulvermetallurgie 24*, 280.
Ekbom, L. B., Amundin, C. O. (1980), *Sci. Ceram. 10*, 237.
Elliott, R. P. (1965), *Constitution of Binary Alloys*, First Supplement. New York: McGraw-Hill.
Emin, D. (1986), in: *Boron-Rich Solids, AIP Conf. Proc*: Emin, D., Aselage, T., Beckel, C. L., Howard, I. A., Wood, C. (Eds.). New York: Am. Inst. Phys., pp. 189–205.
Epicier, T. (1990a), in: *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides, and Borides, Proc. NATO Adv. Res. Workshop*, Manchester 18–22 Sept. 1989, NATO ASI Series E, Applied Science, Vol. 185: Freer, R. (Ed.). Dordrecht: Kluwer, pp. 215–248.
Epicier, T. (1990b), in: *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides, and Borides, Proc. NATO Adv Res. Workshop*, Manchester 18–22 Sept. 1989, NATO ASI Series E, Applied Science, Vol. 185: Freer, R. (Ed.). Dordrecht: Kluwer, pp. 297–328.
Ettmayer, P., Horn, H. C., Schwetz, K., A. (1970), *Microchimia Acta, Suppl. IV*, 87.
Faber, K. T., Gu, W.-H., Cai, H., Winholtz, R. A., Magleg, D. J. (1991), in: *Toughening Mechanisms in Quasi-Brittle Materials*: Shah, S. P. (Ed.). Dordrecht: Kluwer, pp. 3–17.
Federov, T. F., Kuzma, Y. B. (1967), *Izv. Akad. Nauk. SSR Neorg. Mater. 3*, 1489.
Fenish, R. G. (1966), *Trans. AIME 236*, 804.
Filsinger, D. H., Bourrie, D. B. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73(6)*, 1726.
Finch, C. B., Cavin, O.B., Becher, P. F. (1984), *J. Cryst. Growth 67*, 556.
Fitzer, E., Gadow, R. (1986), in: *Proc. 4th Int. Carbon Conf.*, Baden-Baden, F. R. G., 30. 6.–4. 7. 1986: Bad Honnef: Deutsche Keramische Gesellschaft.
Fitzer, E., Fritz, W., Gadow, R. (1987), in: *Advanced Ceramics*: Somiya, S. (Ed.). Tokyo: Terra Scientific, pp. 80–130.
Fitzgerald, F. A. J. (1899), U.S. Patent 650234.
Franz, E.-D., Tumback, M., Telle, R. (1992), *Sprechsaal 125(1–2)*, 55.
Fuake, V. V., Pshenichnyi, I. V., Zubarev, P. V., Plinev, L. A., Ljakhov, D. M., Golomazov, V. M. (1977), *Proshkovaya Metallurgiya 12*, 76.
Furukawa, M., Kitahira, T. (1979), *Nippon Tungsten Rev. 12*, 55.
Ghetta, V., Gayraud, N., Eustathopoulos, N. (1992), *Solid State Phenomena 25/26*, 105.
Glasson, D. R., Jones, J. A. (1969), *J. Appl. Chem. 19(5)*, 125.
Grabchuk, B. L., Kislyi, P. S. (1974), *Poroshkovaya Metallurgiya 8*, 11.
Grabchuk, B. L., Kislyi, P. S. (1975), *Poroshkovaya Metallurgiya 7(151)*, 27. Engl. translation: *Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 14*, 538.
Grabchuk, B. L., Kislyi, P. S. (1976), *Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 15*, 675.
Gray, E. G. (1980), Eur. Patent Application 1152428.
Greil, P., Seibold, M. (1993), in: *Proc. 7th CIMTEC, Int. Conf. High Technol. Ceramics*, Montecatini Terme, Italy 1990: Vincenzini, P. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, in press.
Greil, P., Stutz, D. (1987), in: *Advanced Ceramics*: Somiya, S. (Ed.). Tokyo: Terra Scientific, pp. 49–56.
Greskovich, C., Rosolowski, J. H. (1976), *J. Am. Ceram. Soc. 59(7/8)*, 336.
Grimvall, G., Guillermet, A. F. (1990), *Boron-Rich Solids. Proc. 10th Int. Symp. Boron, Borides, and Related Compounds*, Albuquerque, NM, 26–30 August 1990, AIP Conf. Proc. 231: Emin, D., Aselage, T. L., Switendick, A. C., Morosin, B., Beckel, C. L. (Eds.). New York: Am. Inst. Phys., pp. 423–430.
Guillermet, A. F., Grimvall, G. (1989), *Phys. Rev. B40*, 1521.
Halverson, D. C., Pyzik, A. J., Aksay, I. A. (1985), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 6*, 736.
Halverson, D. C., Pyzik, A. J., Aksay, I. A., Snowden, W. E. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72(5)*, 775.
Hamjian, H. J., Lidman, W. G. (1952), *J. Am. Ceram. Soc. 35(2)*, 44.
Hamminger, R., Grathwohl, G., Thümmler, F. (1983a), *J. Mater. Sci. 18*, 353.

Hamminger, R., Grathwohl, G., Thümmler, F. (1983b), *J. Mater. Sci. 18*, 3154.

Hamminger, R., Grathwohl, G., Thümmler, F. (1987), *Int. J. High Technol. Ceram. 3*, 129.

Hansen, M. (1958), *Constitution of Binary Alloys*. New York: McGraw-Hill.

Haschke, H., Nowotny, H., Benesovsky, F. (1966), *Monatsh. Chem. 97(5)*, 1459.

Heine, V., Cheng, Ch., Needs, R. J. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74(10)*, 2630.

Henney, J. W., Jones, J. W. S. (1978), Br. Patent Application 2014193A.

Heuer, A. H., Fryberg, C. A., Ogbudji, L. U., Mitchell, T. E., Shinozaki, S. (1978), *J. Am Ceram. Soc 61(9–10)*, 406.

Higashi, I., Takahashi, Y. (1986), *J. Less-Common Met. 123*, 277.

Hillig, W. B., Mehan, R. L. (1974), General Electric Technical Information Series 74CRD282. Schenectady, NY: General Electric.

Hillig, W. B., Mehan, R. L. (1975), *Ceram. Bull. 54(12)*, 1054.

Hoard, J. L., Hughes, R. E. (1967), in: *The Chemistry of Boron and Its Compounds*. Muetterties, E. L. (Ed.). New York: Wiley, pp. 25–154.

Hofmann, H., Petzow, G. (1986), *J. Less-Common Met. 117*, 121.

Holleck, H. (1981), *Metallwissenschaft Tech. 35(10)*, 999; *35(12)*, 1246.

Holleck, H. (1982), *Planseeberichte für Pulvermetallurgie, 2*, 849.

Holleck, H. (1984), *Binäre und ternäre Carbid- und Nitridsysteme der Übergangsmetalle*: Materialkundlich Technische Reihe 6: Petzow, G. (Ed.). Stuttgart: Bornträger, pp. 260–274.

Holleck, H. (1989), in: *Proc. 12th Planseeseminar of Powder Metallurgy 3*: Bildstein, H., Ortner, H. M. (Eds.). Reutte: pp. C3, 1–12.

Holleck, H., Leiste, H., Schneider, W. (1987), in: *High Tech Ceramics*, Proc. 6th CIMTEC, Milan 1987: Vincenzini, P. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, pp. 2609–2622.

Holt, B., Kingman, D. D., Bianchi, G. M. (1985), *Mater. Sci. Eng. 71*, 321.

Hon, M. H., Davis, R. F., Newbury, D. E. (1980), *J. Mater. Sci. 15*, 2073.

Hong, J. D., Hon, M. H., Davis, R. F. (1979), *Ceramurgia Int. 5(4)*, 155.

Hynes, T. V., Alexander, M. N. (1974), *J. Chem. Phys. 54(12)*, 5296.

Ibrahim, I. A., Mohamed, F. A., Lavernia, E. J. (1991), *J. Mater. Sci. 26*, 1137.

Inomata, Y., Tanaka, H., Inoue, Z., Kawabata, H. (1980), *Yogyo Kyokai Shi 88*, 49.

Ishizawa, Y., Tanaka, T. (1986), in: *Science of Hard Materials, Proc. 2nd Int. Conf. Science of Hard Materials*, Rhodes, 1985, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 75: Almond, E. A., Brookes, C. A., Warren, R. (Eds.). Bristol, UK: Adam Hilger, pp. 29–43.

Janes, S., Nixdorf, J. (1966), *Ber. Dtsch. Keram. Ges. 43*, 136.

Janney, M. A. (1986), *Am. Ceram. Soc. Bull. 64(5)*, 357.

Janney, M. A. (1987), *Am. Ceram. Soc. Bull. 66(2)*, 322.

Jiang, D. J., Wang, J. H., Li, Y. L., Ma, L. T. (1989), *Mater. Sci. Eng. A 109*, 401.

Jimbou, R., Takahashi, K., Matsushita, Y. (1986), *Adv. Ceram. Mater. 1*, 341

Johnson, C. A., Prochazka, S. (1977), in: *Ceramic Microstructures 76*: Fulrath, R. M., Pask, J. A. (Eds.). Westview Press, pp. 367–378.

Johnson, W. B., Nagelberg, A. S., Breval, E. (1991), *J. Amer. Ceram. Soc. 74*, 2093.

Joly, A. (1883), *C. R. Acad. Sci. 97*, 456.

Jüngling, T., Oberacker, R., Thümmler, F., Sigl, L. S., Schwetz, K. A. (1991a), *Powder Metall. Int. 23(5)*, 296.

Jüngling, T., Oberacker, R., Thümmler, F., Sigl, L. S., Schwetz, K. A. (1991b), *J. Hard Mater. 2(3–4)*, 183.

Kang, E. S., Kim, C. H. (1990), *J. Mater. Sci. 25*, 580.

Kanno, Y., Kawase, K., Nakano, K. (1987), *J. Ceram. Soc. Jpn. 95*, 1137.

Katz, J. D., Blake, R. D., Petrovich, J. J. (1988), *Met. Powder Rep. 43*, 835.

Kennedy, P., Shannon, J. V. (1973), *Proc. Br. Ceram. Soc. 22*, 67.

Kieffer, R., Trabesinger, G., Reiter, N. (1969), *Planseeberichte für Pulvermetallurgie 17*, 25.

Kieffer, R., Gugel, E., Leimer, G., Ettmayer, P. (1972), *Ber. Dtsch. Keram. Ges. 49(2)*, 44.

Kiessling, R. (1950), *Acta Chem. Scand 4*, 209.

Kim, D. K., Kim, Ch. H. (1988), *Adv. Ceram. Mater. 3(1)*, 52.

Kirfel, A., Gupta, A., Will, G. (1979), *Acta Crystallogr. B35*, 1052.

Kislyi, P. S., Grabchuk, B. L. (1975), in: *Proc. 4. Eur. Symp. Powder Metallurgy*, Grenoble, May 1975: Grenoble: Soc. Française Metall., 10-2-1.

Kislyi, P. S., Zaverukha, O. V. (1970), *Poroshk. Metallurgiya 7*, 32. Engl. Translation in: *Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 7*, 549 (1970).

Kislyi, P. S., Kuzenkova, M. A., Zaveruha, O. V. (1972), *Phys. Sintering 4(2)*, 107.

Kistler-De Coppi, P. A., Richarz, W. (1986), *Int. J. High Technol. Ceram. 2*, 99.

Kleebe, H.-J., Evans, A. G. (1990), *The Microstructural and Toughening Characteristics of Liquid-Phase Sintered SiC*, Presentation at the Annual General Meeting of the Am. Ceram. Soc., Dallas, Texas.

Kleinman, L. (1991), in: *Boron-Rich Solids, Proc. 10th Inst. Symp. Boron, Borides, and Related Compounds*, Albuquerque, NM, 26–30 August 1990, AIP Conf. Proc. 231: Emin, D., Aselage, T. L., Switendick, A. C., Morosin, B., Beckel, C. L. (Eds.). New York: Am. Inst. Phys., pp. 13–20.

Kleykamp, F. (1992), Oral Presentation at the Annual Meeting of the Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, Vienna.

Klimenko, W. N., Shunkowski, G. L. (1981), *Planseeberichte für Pulvermetallurgie 2*, 405.

Knippenberg, W. F. (1963), *Philips Res. Rep. 18(3)*, 161.

Knippenberg, W. F., Verspui, G. (1965), *Mater. Res. Bull. 4*, 545.

Knudsen, A. K. (1987), *Adv. Ceram. 21*, 237.

Komai, M., Yamasaki, Y., Takagi, K., Watanabe, T. (1992), in: *Properties of Emerging P/M Materials*, Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials 8. Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, pp. 81–88.

Koval'chenko, M. S., Ochkas, L. F., Vinokurov, V. B. (1979), *J. Less Common Met. 67*, 297.

Kriegesmann, J. (1987), *Ceram. Forum Int. (8/9)*, 301.

Kriegesmann, J. (1989), Dtsch. Patent DE 3711871 C2.

Kriegesmann, J. (1990), *Keram. Z. 42(7)*, 481.

Kriegesmann, J. (1991), in: *Technische Keramische Werkstoffe, 4th Suppl.*: Kriegesmann, J. (Ed.). Köln: Deutscher Wirtschaftsdienst.

Krishnarao, R. V., Godkhindi, M. M., Mukunda, P. G. I., Chakraborty, M. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74(11)*, 2869.

Krylov, Yu. I., Bronnikov, V. A., Krysina, V. G., Prislavko, V. V. (1976), *Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 15*, 1000.

Kuhlmann, U., Werheit, H., Schwetz, K. A. (1992), *J. Alloys Compd., 189*, 249.

Kuzenkova, P. S., Kislyi, P. S., Grabchuk, B. L., Bodnaruk, N. I. (1979), *J. Less-Common Met. 67*, 217.

Kuz'ma, Y. B., Telegus, V. S., Kovalyk, D. A. (1969), *Poroshkovaya Metallurgiya 5 (77)*, 79; *Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 4*, 403.

La Placa, S., Post, B. (1961), *Planseeberichte für Pulvermetallurgie 9*, 109.

Lancin, M. (1984), *J. Mater. Sci. 19*, 4077.

Lancin, M., Anxionnaz, F., Thibault-Desseaux, J., Stutz, D., Greil, P. (1987), *J. Mater. Sci. 22*, 1150.

Lange, D., Holleck, H. (1985), *Proc. 11th Int. Plansee-Conference, HM 50*, 747.

Lange, F. F., Gupta, T. K. (1976), *J. Am. Ceram. Soc. 59*, 537.

Lange, R. G., Munir, Z. A., Holt, J. B. (1980), *Mater. Sci. Res. 13*, 311.

Larker, H. T., Hermansson, L., Adlerborn, J. (1988), *Ind. Ceram. 8(1)*, 17–20.

Lee, D.-J., Vaudin, M. D., Handwerker, C. A., Kattner, U. (1988), *Mater. Res. Symp. Proc. 120*, 293.

Lee, J. G., Cutler, I. B. (1975), *Am. Ceram. Soc. Bull. 54*, 195.

Lipp, A. (1965a), *Tech. Rundschau 57(14)* 5; *57(28)* 19; *57(33)* 5.

Lipp, A. (1966a), *Tech. Rundschau 58(7)*, 3.

Lipp, A. (1966b), *Ber. Dtsch. Keram. Ges. 43(1)*, 60.

Lipp, A., Röder, M. (1966a), *Z. Anorg. Allg. Chem. 343*, 1.

Lipp, A., Röder, M. (1966b), *Z. Anorg. Allg. Chem. 344(5–6)*, 225.

Lörcher, R., Strecker, K., Riedel, R., Telle, R. (1990), in: *Solid State Phenomena 8&9, Proc. Int. Conf. Sintering of Multiphase Metal and Ceramic Systems*, New Delhi, 31 Jan–3 Feb 1989; Upadhyaya, G. S. (Ed.). Vaduz: SCI-Tech Publ. pp. 479–492.

Lugscheider, E., Eschnauer, H. (1987), in: *Proc. 9th Int. Symp. on Boron, Borides, and Related Compounds*, Duisburg, Germany, September 21–25: Werheit, H. (Ed.). Duisburg: University Press, pp. 202–212.

Lugscheider, E., Reimann, H., Pankert, R. (1980), *Z. Metallkd. 71*, 654.

Lugscheider, E., Reimann, H., Pankert, E. (1982), *Metall 36(3)*, 247.

Lukas, H. L. (1990), in: *Constitution of Ternary Alloys 3*: Petzow, G., Effenberg, G. (Eds.). Weinheim: VCH, pp. 140–146.

Lukas, H. L. (1992), Final Report, Deutsche Forschungsgemeinschaft Project, Contract No. Lu 283/2-2.

Lundström, T. (1969a), *Arkiv Kemi 31(19)*, 227.

Lundström, T. (1969b), *Arkiv Kemi 30(11)*, 115.

Lundström, T. (1977), in: *Boron and Refractory Borides*: Matkovich, V. I. (Ed.). Berlin: Springer, pp. 351–376.

Ly Ngoc, D. (1989), *Gefügeverstärkung von SiC-Keramiken*, Dr. rer. nat Thesis, University of Stuttgart, F. R. G.

Mader, W., Kiefer, R., Nowotny, H., Ettmayer, P. (1977), *J. Powder Metall. Technol 13*, 41.

Magnusson, B., Brosset, C. (1962), *Acta Chem. Scand. 16*, 449.

Massalski, T. B. (Ed.) (1990), *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 1: *Alloys*; Vol. 2: *Phase Diagrams*. Materials Park, OH: ASM Int.

Matkovich, V. I., Economy, J. (1977a), in: *Boron and Refractory Borides*: Matkovich, V. I. (Ed.). Berlin: Springer, pp. 77–94.

Matkovich, V. I., Economy, J. (1977b), in: *Boron and Refractory Borides*: Matkovich, V. I. (Ed.). Berlin: Springer, pp. 98–106.

McCauley, J. W. (1988), *Am. Ceram. Soc. Bull. 67(12)*, 1903.

McCauley, J. W., Corbin, N. D., Resetar, T., Wong, P. (1986), in: *Proc. 10th Ann. Conf. Composites and Advanced Ceramic Materials*, Cocoa Beach, FL, Jan. 19–24 (1986): Messier, D. R. (Ed.). Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 538–554.

McHale, A. E., Scott, R. S. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69(11)*, 827.

McKinnon, I. M., Reuben, B. G. (1975), *J. Electrochem. Soc. 122(6)*, 806.

McMeeking, R. M. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, C-301.

McMurtry, C. H., Böcker, W. D. G., Seshadri, S. G., Zanghi, J. S., Garnier, J. E. (1986), *Am. Ceram. Soc. Bull. 66*, 325.

Meerson, G. A., Kiparisov, S. S., Gurevich, M. A. (1966), *Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 5(3)*, 223.

Mehrwald, K.-H. (1992), *Ceram. Forum Int./Ber. Dtsch. Keram. Ges. 69(3)*, 72.

Merz, K. M. (1960), in: *Silicon Carbide – A High Temperature Semiconductor*: O'Connor, J. R., Smiltens, J. (Eds.). New York: Pergamon, pp. 73–83.

Merz, K. M., Adamsky, R. F. (1959), *Z. Krist. 111*,

350.
de Mestral, F., Thevenot, F. (1990), in: *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides, and Borides, Proc. NATO Adv. Res. Workshop*, Manchester, 18–22 Sept. 1989, NATO ASI Series E, Appl. Sci., Vol. 185: Freer, R. (Ed.). Dordrecht: Kluwer, pp. 457–482.
Miller, P. D., Lee, J. G., Cutler, I. B. (1979), *J. Am. Ceram. Soc 62(3/4)*, 147.
Mitchell, T. E., Ogbuji, L. U., Heuer, A. H. (1978), *J. Am. Ceram. Soc. 61(9–10)*, 412.
Mofatt, W. G. (1976), *The Handbook of Binary Phase Diagrams*. Schenectady, New York: General Electric Co.
Mofatt, W. G. (1979), *The Index to the Binary Phase Collections*. Schenectady, New York: General Electric Co.
Moisson, H. (1899), *C. R. Acad. Sci. 118*, 556.
Moissan, H., Stock, A. (1900), *C. R. Acad. Sci. 131*, 139.
More, K. L., Carter, C. H. Jr., Bentley, J., Wadlin, W. H., LaVanier, L., Davis, R. F. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 695.
Morosin, B., Aselage, T. L., Emin, D. (1991), in: *Boron-Rich Solids, Proc. 10th Int. Symp. Boron, Borides, and Related Compounds*, Albuquerque, NM, 26–30 August 1990, AIP Conf. Proc. 231: Emin, D., Aselage, T. L., Switendick, A. C., Morosin, B., Beckel, C. L. (Eds.). New York: Am. Inst. Phys., pp. 193–196.
Müller, M. B., Olsen, S. E., Tuset, J. Kr. (1972), *Scand. J. Metall. 1*, 145.
Munir, Z. A (1988), *Am. Ceram. Soc. Bull, 67(2)*, 342.
Murata, Y., Julien, H. P., Whitney, E. D. (1967), *Ceram. Bull. 45*, 643.
Murray, J. L. (1990), in: *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 2: *Phase Diagrams*: Massalski, T. B. (Ed.), Materials Park, OH: ASM Int., pp. 888–891.
Murray, J. L., Liao, P. K., Spear, K. E. (1986), *Bull. Alloy Phase Diagrams 7*, 550.
Nadeau, J. (1973), *Am. Ceram. Soc. Bull. 52*, 170.
Nagelberg, A. S., Antolin, S., Urquhart, A. W. (1992), *J. Am. Ceram. Soc. 75(2)*, 455
Naslain, R., Hagenmüller, P., Christin, F., Heraud, L., Choury, J. J. (1980), *Adv. Compos. Mater. 2*, 1084.
Neckel, A. (1983), *Int. J. Quantum Chem. 23*, 1317.
Neckel, A. (1990), in: *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides, and Borides, Proc. NATO Adv. Res. Workshop*, Manchester, 18–22 Sept. 1989, NATO ASI Series E, Appl. Sci., Vol. 185: Freer, R. (Ed.). Dordrecht: Kluwer, pp. 485–512.
Neidhard, H., Mattes, R., Becher, H. J. (1970), *Acta Crystallogr. Sec. B 26B*, 315.
Neronov, V. A., Korchagin, M. A., Aleksandrov, V. V. (1981), *J. Less-Common Met. 82*, 125.
Newkirk, M. S., Urquhart, A. W., Zwicker, H. R. (1986), *J. Mater. Res. 1*, 81.
Nishiyama, K., Umekawa, S. (1985), *Trans. JSCM, 11(2)*, 53.
Norton, J. T., Mowry, A. L. (1951), *J. Met. 3*, 923.
Nowotny, H., Parthe, E., Kieffer, R., Benesovsky, F. (1954), *Z. Metallkd. 45*, 97.
Nowotny, H., Benesovsky, F., Brukl, C. (1961), *Monatsh. Chem. 92(2)*, 403.
Oel, H. J., Tomandl, G., Mörtel, H., Ederer, E. (1990), *Keramik – Leitfaden zur Vorlesung Glas und Keramik*. Erlangen: Institut für Werkstoffwissenschaften.
Ogata, T. (1989), Toray Industries Internal Report, private communication.
Oh, J. H., Orr, K. K., Lee, C. K., Kim, D. K., Lee, J. K. (1985), *J. Korean Ceram. Soc. 22*, 60.
Olesinski, R. W., Abbaschian, G. J. (1984a), *Bull. Alloy Phase Diagrams 5*, 470.
Olesinski, R. W., Abbaschian, G. J. (1984b), *Bull. Alloy Phase Diagrams 5*, 478.
Ordan'yan, S. S., Unrod, V. V. (1975), *Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 14*, 729.
Ostapenko, I. T., Slezov, V. V., Tarasov, R. V., Kartsev, N. F., Podtykan, V. P. (1979), *Poroshkovaya Metallurgiya 197*, 38. English translation in: *Sov. Powder Met. Met. Ceram.* 312.
Ottavi, L., Chaix, J. M., Allibert, C., Pastor, H. (1992a), *Solid State Phenomena 25/26*, 543.
Ottavi, L., Saint-Jours, C., Valignant, N., Allibert, C. (1992b), *Z. Metallkd. 83(2)*, 80.
Ouabdesselam, M., Munir, Z. A. (1987), *J. Mater. Sci. 22*, 1799.
Pastor, H. (1977), in: *Boron and Refractory Borides*: Matkovich, V. I. (Ed.), Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, pp. 457–493.
Petzow, G., Effenberg, G. (Eds.) (1988ff.), Ternary Alloys, Vols. 1ff. Weinheim: VCH.
Petzow, G., Telle, R. (1987), in: *Advanced Ceramics*: Somiya, S. (Ed.). Tokyo: Terra Scientific Publ. Co, pp. 131–144.
Phan-Tan-Luu, R., Mathieu, D., Feneuille, D. (1989), *Méthodologie de la Recherche Expérimentale*, Fascicules de cours, L.P.R.A.I., Université d'Aix-Marseille.
Ploog, K. (1974), *J. Less-Common Met. 25*, 115.
Popper, P., Davies, D. G. S. (1961), *Powder Metall. 8*, 48.
Post, B., Glaser, F. W., Moskowitz, D. (1954), *Acta Metall. 2(1)*, 20.
Prener, J. S. (1960), US Patent 3085863.
Prochazka, S. (1973a), in: *Ceramics for High-Performance Applications*, Proc. 2nd Int. Army Mater. Techn. Conf., Hyannios, MA, 13–14 November 1973: Burke, J. J., Gorum, A. E., Katz, R. N. (Eds.), Chap. 12, pp. 239–252.
Prochazka, S. (1973b): *Investigation of Ceramics for High-Temperature Turbine Vanes*, General Electric Corp. Res. and Dev. Center Technical Information Series, Special Report No. SRD-74-040, Schenectady, NY.
Prochazka, S. (1974a), *The Role of Boron and Carbon in the Sintering of Silicon Carbide*, General Electric Corp. Res. and Dev. Center Technical Information Series, Report No. 74CRD186, Schenectady, NY.
Prochazka, S. (1974b), *Sintering of Dense Silicon*

Carbide, General Electric Corp. Res. and Dev. Center Technical Information Series, Report No. 74CRD067, Schenectady, NY.
Prochazka, S. (1977), U.S. Patent 4005235.
Prochazka, S. (1981), *The Sintering Process for Silicon Carbide: A Review*, General Electric Corp. Res. and Dev. Center Technical Information Series, Report No. 81CRD314, Schenectady, NY.
Prochazka, S. (1989), *Why Is It Difficult to Sinter Covalent Substances?* General Electric Corp. Res. and Dev. Center Technical Information Series, Report No. 89CRD025, Schenectady, NY.
Prochazka, S., Charles, R. J. (1973), *Am. Ceram. Soc. Bull. 52(12)*, 885.
Prochazka, S., Johnson, C. A., Gidings, R. A. (1978), in: *Proc. Int. Symp. Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics*, Japan, pp. 366–381.
Ramberg, J. R., Williams, W. S. (1987), *J. Mater. Sci. 22*, 1815.
Ramsdell, R. S. (1947), *Am. Min. 32*, 64.
Rassaerts, H., Benesovsky, F., Nowotny, H. (1966)., *Planseeberichte für Pulvermetallurgie 14*, 23.
Rasskazov, N. I. (1970), in: *Proc. 3rd Int. Powder Metallurgy Conf. 2*, Karlovy Vary, Czechoslovakia: pp. 228–238.
Redinger,-J., Eibler, R., Herzig, P., Neckel, A., Podloucky, R., Wimmer, E. (1985), *J. Phys. Chem. Solids 46*, C9, L433.
Redinger, J., Eibler, R., Herzig, P., Neckel, A., Podloucky, R., Wimmer, E. (1986), *J. Phys. Chem. Solids 47*, 387.
Rey, J., Male, G. (1987), in: *Proc. 9th Int. Symp. on Boron, Borides, and Related Compounds*, Duisburg, Germany, September 21–25 (1987): Werheit, H. (Ed.). Duisburg University Press, pp. 419–420.
Rice, R. W., Richardson, G. Y., Kunetz, J. M., Schroeter, T., McDonough, J. (1986), in: *Proc. 10th Ann. Conf. Composites and Advanced Ceramic Materials*, Cocoa Beach, FL, Jan. 19–24 (1986): Messier, D. R. (Ed.). Westerville (OH): Am. Ceram. Soc., pp. 737–750
Richardson, G. Y., Rice, R. W., McDonough, W. J., Kunetz, J. M., Schroeter, T. (1986), in: *Proc. 10th Ann. Conf. Composites and Advanced Ceramic Materials*, Cocoa Beach, FL, Jan. 19–24 (1986): Messier, D. R. (Ed.). Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 760–770
Ridgeway, R. R. (1934), *Trans. Electrochem. Soc. 66*, 117. Norton Co. (1933), U.S. Patent 1897214.
Riedel, R., Passing, G., Brook, R. (1990), German Patent submitted 4th April 1990.
Riedel, R., Passing, G., Schönfelder, H., Brook, R. J. (1992), *Nature 355*, 714.
Rogl, P., Naik, S. K., Rudy, E. (1977a), *Monatsh. Chem. 108*, 1189.
Rogl, P., Naik, S. K., Rudy, E. (1977b), *Monatsh. Chem. 108*, 1213
Rogl, P., Naik, S. K., Rudy, E. (1977c), *Monatsh. Chem. 108*, 1325
Rogl, P., Naik, S. K., Rudy, E. (1977d), *Monatsh. Chem. 108*, 1339.
Rudy, E. (1969), *Ternary Phase Equilibria in Transition Metal–Boron–Carbon–Silicon Systems Vol. V, Compendium of Diagram Data*. U.S. At. Energy Comm. Publ. AFML-TR-65-2, Wright Patterson Air Force Base, OH.
Rudy, E. (1973), *J. Less-Commun Met.* 33, 245.
Rudy, E., Hoffman, J. R. (1967), *Planseeberichte für Pulvermetallurgie 15*, 174.
Rudy, E., Windisch, S. (1966a), *Ternary Phase Equilibria in Transition Metal–Boron–Carbon–Silicon Systems, Part I. Related Binary System Vol. VII, Ti–B System*, Technical Report No. AFML-TR-65-2, Wright Patterson Air Force Base, OH.
Rudy, E., Windisch, S. (1966b), U.S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform.
Rudy, E., Harmon, D. P., Brukl, C. E. (1965), AFML-TR-65-2, Part 1 Vol. II. Wright Patterson Air Force Base, OH.
Rudy, E., Kieffer, B. F., Baroch, E. (1978), *Planseeberichte für Pulvermetallurgie 26*, 105.
Rühle, M., Petzow, G. (1981), in: *Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal Systems 14*: Pask, J., Evans, E. (Eds.). New York: Plenum Press, p. 167.
Ryan, C. E., Marshall, R. C. Hawley, J. J. (1968), in: *Anisotropy in single-crystal refractory compounds 1*, Proc. Int. Symp. 13–15 June, 1967, Dayton OH: Vahldiek, F. E., Mersol, S. A. (Eds.). New York: Plenum, pp. 177–195.
Samsonov, G. V., Koval'chenko, M. S. (1961), *Poroshk. Metallurgiya 1*, 2029. Engl. translation in: Atomic Energy Commission Tech. Rep. AEC-tr-5604, Washington, D.C.: O.T.S.
Samsonov, G. V., Kovenskaya, B. A. (1977a), in: *Boron and Refractory Borides*: Matkovich, V. I. (Ed.). Berlin: Springer, pp. 5–18.
Samsonov, G. V., Kovenskaya, B. A. (1977b), in: *Boron and Refractory Borides*: Matkovich, V. I. (Ed.). Berlin: Springer, pp. 19–30.
Samsonov, G. V., Schuravlev, N.N. (1956), *Fiz. Met. Metallovad. Akad. Nauk, SSSR Ural Filial 3*, 109.
Samsonov, G. V., Goryachev, Yu. M., Kovenskaya, B. A. (1972), *Izv. Vuz Fiz. 6*, 37.
Sara, R. V. (1965), *J. Am. Ceram. Soc. 48*, 251.
Scace, R. I., Slack, G. A. (1959), *J. Chem. Phys. 30*(6), 1551.
Schei, A., Larsen, K. (1981), *Electr. Furn. Conf. Proc. 39*, 301.
Schilling, C. L., Wesson, J. P., Williams, T. C. (1983), *Am. Ceram. Soc. Bull. 62*, 912.
Schöbel, J. D., Stadelmaier, H. H. (1965), *Metallwissenschaft Tech. 19*(7), 715.
Schuravlev, N. N., Makarenko, G. N. (1961), *Ed. Acad. Sci. USSR, OTN, Metallurgia i Toplivo 1*, 133.
Schützenberger, P. (1893), *C. R. Acad. Sci. 92*, 1508; *114*, 1089.
Schwarz, K., Blaha, P. (1983), in: *Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Physics*: Dahl, J. P., Avery, J. (Eds.). New York: Plenum, pp. 605–616.
Schwetz, K. A. (1987), in: *Proc. II. Deutsch-*

Französische Tagung über Technische Keramik: Aachen: Reijnen, P. (Ed.). Bad Honnef: Deutsche Keram. Gesellschaft, pp. 155–179.

Schwetz, K. A., Grellner, W. (1981), *J. Less-Common Met 82*, 37.

Schwetz, K. A., Karduck, P. (1991), in: *Boron-Rich Solids, Proc. 10th Int. Symp. Boron, Borides, and Related Compounds*, Albuquerque, NM, 26–30 August 1990, AIP Conf. Proc. 231: Emin, D., Aselage, T. L., Switendick, A. C, Morosin, B., Beckel, C. L. (Eds.). New York: Am. Inst. Phys., pp. 405–413.

Schwetz, K. A., Lipp, A. (1980), *Sci. Ceram. 10*, 149.

Schwetz, K. A., Lipp, A. (1985), in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry A4* (1985): Weinheim: VCH, pp. 295–307.

Schwetz, K. A., Vogt, G. (1977, 1980), Dtsch. Patent 2751998 (1977); U.S. Patent 4195066 (1980).

Schwetz, K. A., Reinmuth, K., Lipp, A. (1983), *Sprechsaal 116(12)*, 1063.

Schwetz, K. A., Grellner, W., Lipp, A. (1986), in: *Science of Hard Materials*, Proc. 2nd Int. Conf. Science of Hard Materials, Rhodos, Greece (1984): Almond, E. A., Brookes, C. A., Warren, R. (Eds.). Inst. Phys. Conf. Series, London: Elsevier, pp. 415–426.

Secrist, D. R. (1964), *J. Am. Ceram. Sci. 47(3)*, 127.

Shaffer, P. T. B. (1969), *Mater. Res. Bull. 4*, 213.

Shinozaki, S., Kinsman, R. R. (1978), in: *Processing of Crystalline Ceramics, Mat. Sci. Res. 11*, Palmour, H. (Eds.). New York: Plenum Press, p. 60.

Shinozaki, S., Williams, R. M., Juterbock, B. N. (1985), *Bull. Am. Ceram. Soc. 64(10)*, 1389.

Shobu, K., Watanabe, T. (1987), *Yogo-Kyokai-Shi 95(1)*, 991.

Shobu, K., Watanabe, T., Drennan, J., Hannink, R. H. J., Swain, M. V. (1987), in: *Proc. 4th Int. Conf. Sci. Techn. Zirconia Advanced Ceramics, "Zirconia 86"* 24B, Tokyo 1986. Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 1091–1099.

Shunk, F. A. (1969), *Constitution of Binary Alloys*, second supplement. New York: Mc-Graw-Hill.

Shurin, A. K., Panarin, V. E. (1974), *Izvest. Akad. Nauk. SSSR-Metally 5*, 235.

Sigl, L. S., Jüngling, T. (1992), *J. Hard Mater. 3(1)*, 39.

Sigl, L. S., Schwetz, K. A. (1991a), in: *Boron Rich Solids, Proc. 10th Int. Symp. Boron, Borides, and Related Compounds*, Albuquerque, NM, 26–30 August 1990, AIP Conf. Proc. 231: Emin, D., Aselage, T. L., Switendick, A. C., Morosin, B., Beckel, C. L. (Eds.), New York: AIP, pp. 468–472.

Sigl, L. S., Schwetz, K. A. (1991b), *Powder Metall. Int. 23*, 221.

Silver, A. H., Bray, P. J. (1959), *J. Chem. Phys. 31*, 247.

Sklad, S., Yust, C. S. (1981), in: *Proc. 1st Int. Conf. Science of Hard Materials*, Bordeaux (1981): Hagenmüller, R., Thevenot, F. (Eds.).

Smid, I, Kny, E. (1988), *Int. J. Refractory Hard Mater. 7(3)*, 135.

Spear, K. E. (1976a), *J. Less-Common Met. 47*, 195.

Spear, K. E. (1976b), in: *Phase Diagrams: Materials Science and Technology, Vol. IV, Chapter II*: Alper, A. M. (Ed.). New York: Academic Press, pp. 91–159.

Spear, K. E. (1977), in: *Application of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics, Proc. Workshop*, Gaithersburgh Jan. 10–12 (1977): Gaithersburgh: National Bureau of Standards Special Publication SP-496, pp. 744–762.

Spear, K. E., McDowell, P., McMahon, F. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69(1)*, C4.

Spencer, P., Holleck, H. (1989), in: *Proc. 6th Int. Conf. on High Temperatures*, Gaithersburg 3–7 April 1989.

Stibbs, D., Brown, C. G., Thompson, R. (1973), U.S. Patent 3749571.

Storm, R. S. (1991), in: *Ceramics for Heat Engines Application, Proc. 93rd Ann. Meeting of the Am. Ceram. Soc.*, Cincinnati (1991): Westerville, OH: Am. Ceram. Soc.

Stutz, D. (1983), *Verdichtungsverhalten von Siliziumkarbid beim drucklosen Sintern mit bor- und aluminiumhaltigen Zusätzen*, Diploma Thesis, University of Erlangen–Nürnberg, FRG.

Stutz, D. H., Prochazka, S., Lorenz, J. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68(9)*, 479.

Suzuki, H., Hase, T. (1979), in: *Proc. Conf. Factors in Densification of Oxide and Nonoxide Ceramics*, Japan (1979): Somiya, S., Saito, S. (Eds.). p. 345.

Suzuki, H., Hase, T., Maruyama, T. (1979), *Yogyo Kyokai Shi 87(8)*, 430.

Swain, M. (1991). *J. Hard Mater. 2(1/2)*, 139.

Täffner, U., Telle, R., Schäfer, U. (1988), *Z. Prakt. Metallographie. 21(1)*, 17.

Tajima, Y., Kingery, W. D. (1982a), *J. Mater. Sci. 17*, 2289.

Tajima, Y., Kingery, W. D. (1982b), *J. Am. Ceram. Soc. 65(2)*, C27.

Takagi, K., Ohira, S., Ide, T. (1984), in: *Modern Developments in Powder Metallurgy, Vol. 16: Ferrous and Nonferrous Materials, Proc. 1984 Int. Powder Metall. Conf.*, Toronto, Canada, 17–22 June 1984: Aqua, E. N., Whitman, C. I. (Eds.). MPI & APMI Publ., pp. 153–166.

Takagi, K. et al. (1987a), *Int. J. Powder Met. 23(3)*, 157.

Takagi, K., Ohira, S., Ide, T. (1987b), *Met. Powder Rep. 42(7/8)*, 483.

Takagi, K., Komai, M., Ando, T. (1988), in: *Sintering '87, Vol. 2, Proc. 4th Int. Symp. Science and Technology of Sintering*, Tokyo, 4–6 November (1987): Somiya, S., Simada, M. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 1296–1301.

Takatsu, S., Ishimatsu, E. (1981), *Proc. 10th Plansee-Seminar on Powder Metall. 1*, 535.

Tallant, D. R., Aselage, T. L., Campbell, A. N. (1989), *Phys. Rev. B 40*, 5649.

Telle, R., Brook, R. J., Petzow, G. (1991) *J. Hard Mater. 2(1–2)*, 79

Telle, R. (1990), in: *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides, and Borides, Proc. NATO Adv.*

Res. Workshop, Manchester 18–22 Sept. 1989, NATO ASI Series E, Applied Science, Vol. 185: Freer, R. (Ed.). Dordrecht: Kluwer, pp. 249–268.
Telle, R., Petzow, G. (1986), in: *Horizons of Powder Metallurgy II, Proc. 1986 Int. Powder Metall. Conf. Exhib.*, Düsseldorf: Kaysser, W. A., Huppmann, W. J. (Eds.). Freiburg: Verlag Schmid, pp. 1155–1158.
Telle, R., Petzow, G. (1987a), in: *Proc. 9th Int. Symp. on Boron, Borides, and Related Compounds*, Duisburg, Germany, September 21–25 (1987): Werheit, H. (Ed.). Duisburg: University Press, pp. 234–245.
Telle, R., Petzow, G. (1987b), in: *High Tech Ceramics*, Material Science Monographs: Vinzencini, P. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, pp. 961–973.
Telle, R., Petzow, G. (1988), *Mater. Sci. Eng A105/106*, 97.
Telle, R., Meyer, S., Petzow, G., Franz, E. D. (1988), *Mater Sci. Eng. A105/106*, 125.
Telle, R., Fendler, E., Petzow, G. (1992), *J. Hard Mater. 3(3–4)*, 211.
Thevenot, F. (1990a), in: *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides, and Borides, Proc. NATO Adv. Res. Workshop*, Manchester 18–22 Sept. 1989, NATO ASI Series E, Applied Science, Vol. 185: Freer, R. (Ed.). Dordrecht: Kluwer, pp. 87–96.
Thevenot, F. (1990b), *J. Europ. Ceram. Soc. 6*, 205.
Touanen, M., Teyssandier, F., Ducarroir, M. (1989), in: *Proc. 7th Europ. Conf. on Chemical Vapour Deposition*, Perpignan, France, June 1989: Ducarroir, M., Bernard, C., Vandenbulcke, L. (Eds.). *J. de Phys. 50, C5*, 105–113.
Tumback, M., Franz, E.-D., Telle, R. (1992), *Sprechsaal 125(7)*, 415.
Turovskii, B. M., Ivanova, I. I. (1974), *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater. 10(12)*, 2108.
Vasilos, T., Dutta, S. K. (1974), *Ceram. Bull. 53*, 453.
Venables, J. D. (1967), *Phil. Mag. 16*, 873.
Verbeek, W. (1974), U.S. Patent 3 853 567.
Verma, A. J., Krishna, P. (1966), *Polymorphism and Polytypism in Crystals*. New York: Wiley.
Vodakohov, Y. A., Mokhov, K. N. (1973), in: *Proc. 3rd Int. Conf. Silicon Carbide*, Miami, FL, Sept. 1973: Westerville, OH: Am. Ceram. Soc.
Wakelkamp, W. J. J., van Loo, F. J. J., Metselaar, R. (1991), *J. Europ. Ceram. Soc. 8*, 135.
Walker, B. E., Rice, R. W., Becher, P. F., Bender, B. A., Coblenz, W. S. (1983), *Ceram. Bull. 62(8)*, 916.
Watanabe, T. (1977), *J. Am. Ceram. Soc. 60(4)*, 176.
Watanabe, T. (1980), *Am. Ceram. Soc. Bull. 59(4)*, 465.
Watanabe, T., Kouno, S. (1982), *Ceram. Bull. 61(9)*, 970.
Watanabe, T., Shobu, K. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68(2)*, C34.
Watanabe, T., Shobu, K. (1988), *Yogo-Kyokai-Shi 96(7)*, 778.
Weaver, G. Q. (1982a), U.S. Patent 4 320 204.
Weaver, G. Q. (1982b), U.K. Patent GB 2 093 481 A
Wecht, P. (1977), in: *Techn. Mineralogie 11*: Vienna: Springer.
Wei, G. C., Becher, P. F. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67(8)*, 571.
Weinstein, J. (1989), in: *Proc. Int. Symp. Advances in Processing and Characterization of Ceramic Metal Matrix Composites, CIM/ICM; Vol. 17*: Mostaghaci, H. (Ed.). Oxford: Pergamon, 132.
Werheit, H., de Groot, K. (1980), *Phys. Status Solidi 97*, 229.
Whalen, T. J., Anderson, A. T. (1975), *J. Am. Ceram. Soc. 58*, 396.
Will, G., Kossobutski, K. H. (1976), *J. Less-Common Met. 47*, 43.
Williams, W. S. (1966), *Trans AIME 236*, 211.
Williams, W. S. (1988), *J. Mater. Sci. Eng. A105/106*, 1.
Williams, R. M., Juterbock, B. N., Peters, C. R. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 64*, C-62.
Williams, R. M., Juterbock, B. N., Shinozaki, S. S. (1985), *Bull. Am. Ceram. Soc. 64(10)*, 1385.
Woods, H. P., Wawner, F. E., Fox, B. G. (1966), *Science 151*, 75.
Wroblewska, G. H., Nold, E., Thümmler, F. (1990), *Ceram. Int. 16*, 201.
Yajima, S., Okamura, K., Hayashi, J., Omori, M. (1976), *J. Am. Ceram. Soc. 59*, 324.
Yajima, S., Okamura, K., Hasegawa, Y., Iwai, T., Yamamura, T. (1981), *J. Mater. Sci. 16*, 1349.
Yamada, O., Miyamoto, Y., Koizumi, M. (1985), *Am. Ceram. Soc. Bull. 64(2)*, 319.
Yuriditsky, B. Y. (1990), *Refractory Mater. Hard Mater. 3*, 32.
Zakhariev, Z., Radev, D. (1988), *J. Mater. Sci. Lett. 7*, 695.
Zdaniewski, W. A. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70(11)*, 793.

一般阅读资料

Binder, F. (1975), *Radex-Rundschau 4*, 531.
Clougherty, E. V., Pober, R. L. (1964), *Nucl. Metall. 10*, 422.
Emin, D., Aselage, T., Beckel, C. T., Howard, I. A., Wood, C. (Eds.) (1986), *Boron-Rich Solids*. New York: Am. Inst. Phys.
Fluck, E. (Ed.) (1986), *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Si, Suppl. Vol. B3: Silicon Carbide, Part 2. Berlin: Springer.
Freer, R. (Ed.) (1990), *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*. Dordrecht: Kluwer.
Matkovich, V. I. (Ed.) (1977), *Boron and Refractory Borides*. Berlin: Springer.
Post, B., Glaser, F. W., Moskowitz, D. (1954), *Acta Metall. 2*, 20.
Thevenot, F. (1990), *J. Eur. Ceram. Soc. 6*, 205.

推荐刊物

Planseeberichte für Pulvermetallurgie, Ortner, H. M. (Ed.), Reutte: Plansee–Tizit.

Journal of Less-Common Metals, since 1992: *Journal of Alloys and Components*, Lausanne: Elsevier Sequoia. Raub, C. (Ed.).

Journal of Hard Materials, Brookes, C.A., Field. J. E., Warren, R. (Eds.). Abingdon: Carfax.

5 微晶玻璃

Bruce Aitken and George Beall

Corning Glass Works, Research and Development Division, Corning, NY, USA.

(张玉峰译　郭景坤校)

目录

符号与缩语表

a,c	晶轴
ΔG	晶化摩尔自由能变化
h	普朗克常量
H	扩散焓
I	单组分系统稳态成核速率
k	玻尔兹曼常量
n	可变组分
n_s	单位体积外延相的稳态成核速率
n_v	单位体积的液相中计量单元数
t	摄氏温度
T	绝对温度
T_m	熔融温度
V_m	晶相摩尔体积
χ	化学计量变量
ζ	晶体生长速率
η	粘度
λ	扩散跃迁距离
ν	振动频率
σ	晶相与液相间的表面张力
τ	时间
AVC	自动粘度控制
Crb.	方石英
FKR	钾氟碱锰闪石
NZP	$NaZr_2(PO_4)_3$
r. e. m.	复制电子显微像
TTT	相变-温度-时间

· p. 270 ·

5.1 引　言

微晶玻璃的发展是材料科学上一项最近的进展。自30年前人们偶然发现在硅酸锂玻璃(Stookey,1985)中的内部成核及晶体生长之后,这种新型材料的应用有着惊人的增长,这也说明它在广泛的领域具有实用价值。

微晶玻璃是通过玻璃析晶得到的多晶体,它们通常含有50%以上体积含量的晶相,并且具有晶粒尺寸小于10μm的细晶。微晶玻璃的主要特征是能够保持先前成型的玻璃器件的形状,晶化通过内部成核和晶体生长有效完成。

对于微晶玻璃系统的选择有几个重要条件:一是其组分一定要能够形成可供玻璃器件成型所需要的具有合适粘度的玻璃;二是为了产生较细的晶粒,必须能够有效的内部成核而避免从玻璃表面直接析晶;三是在晶核上的晶体生长也必须受到控制,以免产生大的晶粒,因为大的颗粒边界容易使断裂扩展。为了保持原始玻璃器件的形状,必须控制因重力下垂带来的变形和由于在具有热梯度的环境下晶化时体积变化引起的变形。

微晶玻璃比传统的粉末制备陶瓷工艺有很多的优点。首先是它的可适应性强,能够通过像轧制、压制、吹制和拉制等方法高速成型。没有内部气孔也是微晶玻璃的一个重要特征。另一个主要特点是具有显微结构均匀性和取决于结构一致性的性能可再现性,这主要来自于熔融过程的均匀性。作为极细晶粒材料微晶玻璃所具有的独特性能也是很重要的。例如,通过有效的成核过程和缓慢的晶体生长,在高粘度下产生小于可见光波长的晶体,使微晶玻璃具有透明性。还有因晶体各向异性而产生的应力可由于晶粒细小而减至最小,因此,它具有均匀且低的热膨胀特性。由于玻璃可以大量制备,还具有制备工艺经济的优点。另外,在晶化之前就可以发现玻璃中出现的缺陷,能够简单地进行质量检查。

虽然发表的有关微晶玻璃的文献没有玻璃的多,有兴趣的读者可以把Strnad(1986)和McMillan(1979)所著的书作为参考资料。

5.2　微晶玻璃的成核和晶化

· p. 271 ·

微晶玻璃的性能由热处理时玻璃产生的晶相的物理性能和它们的显微结构即晶相和残余玻璃相间的结构关系来控制。微晶玻璃性能的均匀性和可靠性是这些晶粒尺寸均匀的结果。因此,形成微晶玻璃的一个重要先决条件是有效的晶相成核。于是,生产微晶玻璃时玻璃的热处理一般包括两个或多个阶段:产生晶核的低温阶段和为最终产生理想的显微结构促进晶粒生长的一个或多个高温处理阶段。

5.2.1　理论依据

许多工作者曾试图为成核和晶体生长过程建立一个数学模型。如James(1982)曾对单组分系统推导出了稳态成核速率I的表达式

$$I=\frac{n_v kT}{6\pi\lambda^3\eta}\exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3V_m^2}{3\Delta G^2kT}\right)\tag{5-1}$$

n_v 是单位体积液相中计量单元数，T 是绝对温度，λ 是扩散跃迁距离，η 是粘度，σ 是晶相与液相间的表面张力，V_m 是晶相摩尔体积，ΔG 是晶化的表面自由能变化，k 是玻尔兹曼常量。这种关系严格地适用于均匀成核情况，即晶化发生在没有外加粒子的均匀液相中。然而，均匀成核是相对较少的现象，只发生在像 $Li_2Si_2O_5$，$BaSi_2O_5$ 和 $Si_2P_2O_7$ 这些少数的玻璃中，它们的玻璃组成和析出晶相的一样。没有发现在工业上有重大应用价值的微晶玻璃由均匀成核得到。

在大多数微晶玻璃系统中，内部成核是不均匀的，并通过主晶相在先前形成的晶核上外延生长进行。后者是最普通的一种难熔或不溶的相，像金红石、锐钛矿、ZrO_2、$ZrTiO_4$、Cr_2O_3 或一种贵金属，但也可以是偏析的不相溶的玻璃珠。所以，在大多数商业微晶玻璃中，都加入像 ZrO_2，TiO_2，P_2O_5，Au 或 Ag 这样的晶核剂作为必要的成分。尽管如此，非均匀成核过程实质上也由影响均匀成核相同的参数决定，因此，描述非均匀成核的方程式与上述方程式有同样的形式，只是用与晶核剂相接触的单位体积外延相的稳态成核速率 n_s 替代 n_v，用外延相和晶核剂间的表面张力代替 σ，后者可通过测量晶核剂与析出相的晶格失配程度得到，因此非均匀成核的效果部分地取决于晶核剂和外延相间的结构关系。

• p. 272 •

虽然因缺乏有关数据用成核速率方程式作精确估计是不可能的，但是，这个方程式能够用来粗略地指导组分调整和为完成有效的内部成核而对微晶玻璃进行的热处理。例如，当 ΔG 增大时，成核速率加快，虽然 ΔG 不在实验的控制之中，但引入优先与晶相形成固溶体的组分可以使它们的自由能低于液相，从面使 ΔG 增加，成核速率加快。从速率方程式中还可进一步得到，提高粘度将降低成核速率，估计是由于阻碍了向晶核的传质。虽然在实际成核保温过程中降低粘度会因引起材料下垂变形而受到限制，但在最佳成核温度下降低粘度还是所希望的。最后，在上述方程式中出现的因子 σ^3 表明，降低界面能对增加成核效率有最大的影响，这可通过改变玻璃的组成来完成，例如，添加少量的可有效降低表面张力的组分 WO_3 或 MoO_3。

晶体生长速率也由与成核时同样的参数控制，这可以用 Jackson(1967)对原子随机粘附到表面位置情况所推得的连续生长方程式表达

$$\zeta = \frac{h\nu}{6\pi\lambda^2\eta}\frac{H\Delta T}{kT_m T}\exp\left(-\frac{H}{kT_m}\right) \tag{5-2}$$

在这个表达式中，晶体生长速率 ζ 与扩散焓 H、扩散跃迁距离 λ、粘度 η、振动频率 ν 以及熔融温度 T_m 和绝对温度 T 间的温度差 ΔT 有关。虽然控制成核和晶化的参数相同，但成核速率和晶化速率对这些参数的依赖程度却不同。结果，成核和晶体生长速率通常在不同的温度下出现峰值，晶体生长要比成核在更高的温度下出现最大值[对于这种影响的说明，以及成核和生长理论基础更完整的分析，有兴趣的读者可参考这个系列丛书第 9 卷(由 Scherer 著的第三章)]。由玻璃形成微晶玻璃的热处理一般包括至少两个步骤：第一步是成核保温，在较低的温度下均匀而缓慢地加热或保温，通常比玻璃的退火温度高出 50—100℃。在成核保温之后，迅速地升高到晶化阶段的温度，在这个阶段，成核的玻璃被等热地加热，晶体生长在缓慢的速率下完成并获得所需的显微结构。

5.2.2 实际考察

实际上，现有的数学模型已被证实在确定玻璃有效内部成核的最佳条件上用处不大。

因此，组分的调整，包括合适的晶核剂的选择以及热处理时温度和时间的改变都主要地依靠实验观察。不管怎样，推导一个经验的温度-时间在一定范围内曲线通过控制加热玻璃的显粘度进行晶化是可能的，典型的粘度范围为 10^9-10^{11}Ns. m^{-2}。图 5-1 是磷酸盐微晶玻璃的一个自动粘度控制(AVC)实验曲线。为了能够通过粘滞流动释放因不均匀晶化而引起的应力并防止断裂，晶化的玻璃粘度必须保持低于 10^{11}Ns・m^{-2}。如果残余玻璃的粘度太低，将因重力而产生不能允许的变形，因此为了避免产生变形，最低粘度限制在 10^9Ns・m^{-2}。

• p. 273 •

在晶化保温期间，变形不仅产生于玻璃的重力下垂，而且还会由器件的热梯度产生的局部晶化引起。由于它们有较低的热导率，中间部分加热较慢，对大块玻璃器件尤其如此。由于大多数晶相比前驱体玻璃相密度高，一般收缩是百分之几，这必须通过器件均匀地进行。再者，由于同样的原因，大器件有较剧烈的放热效应，它的晶化热能使器件的中间部分比晶化炉其它部分的温度高出 50℃。

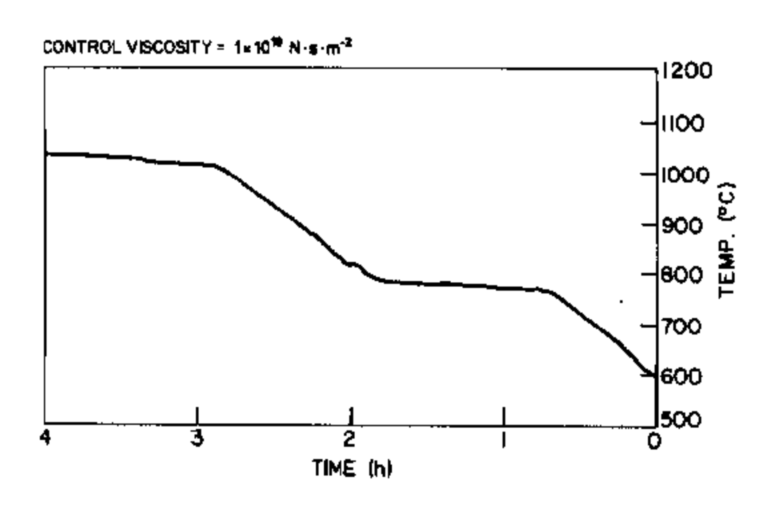


图 5-1 磷酸盐微晶玻璃的自动粘度控制实验曲线

鉴于典型的温度状况，生产微晶玻璃时的玻璃热处理可以被描述为亚固相晶化。因此，在微晶玻璃中所出现的晶相是那些适合于前驱体玻璃主要成分和晶化生长阶段温度的平衡亚固相的组合。然而，在许多微晶玻璃系统中，观察到的晶相是亚稳状态，因此，在以玻璃而不是以熔体作为起始状态的情况下，可以形成在平衡晶化条件下不能出现的固相，在 900℃左右对铝硅酸锂玻璃进行较短时间的晶化时，从中析出 β-石英固溶体，这也许是这种现象的最好例子。β-石英在这个温度下不仅是亚稳的，而且在热力学上是不稳定的，即对于这些主要成分，这一相在任何温度下的相平衡中是不存在的。在 900℃下延长晶化时间或者提高晶化温度，使得 β-石英微晶玻璃转变成包括 β-锂辉石固溶体在内的稳定相的混合物，如图 5-2(a)所示。不管怎样，先前生成的 β-石英微晶玻璃在冷却到室温时可继续保留，并且这样的微晶玻璃能够经受无数次由室温到 900℃的热循环而不转化成 β-锂辉石微晶玻璃。

• p. 274 •

对于给定的微晶玻璃组成，为了显示亚稳相和稳定相间的关系，一个方便技术就是使用“TTT”相图，相图中列出了相变边界与温度和时间的函数关系，图 5-2(a)是关于用钛

酸锆作晶核剂的多组分铝硅酸锂微晶玻璃的相图，这是一个相当简单的例子，这里氧化物晶核析出温度和时间是很难测量的。

一个以 6%ZrO_2 为晶核剂、组分较简单 $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ 的更完整的 TTT 曲线由 Conrad(1972)给出[见图 5-2(b)]，可以看到亚稳相和稳定相典型的 C-形曲线。这个简单的四元玻璃含有不少于 8 个亚稳相(玻璃、β-石英固溶体、α-石英固溶体、镁透锂长石、尖晶石、莫来石、四方相和单斜相氧化锆)以及稳定相堇青石、氧化硅(在主要热范围内以

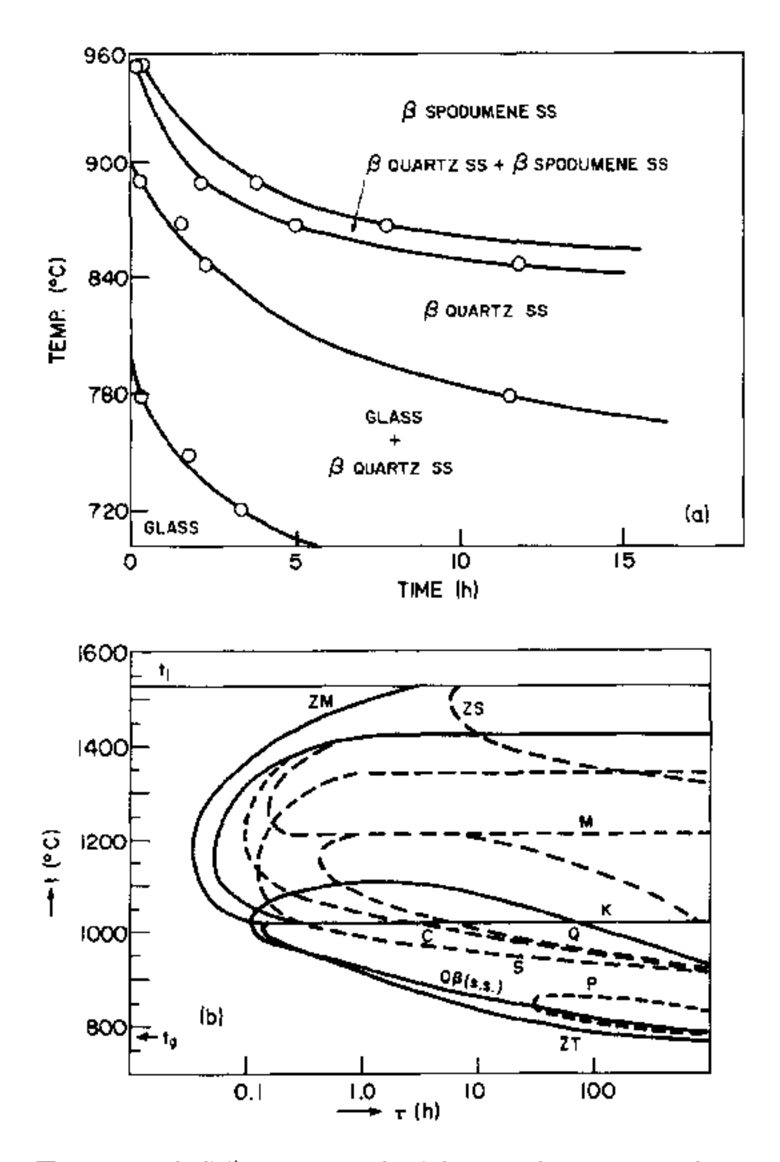


图 5-2 (a) 组分为 $SiO_2$6.5wt%，Al_2O_3 23wt%，Li_2O 3.8wt%，MgO 1.8wt%，TiO_2 2wt%，ZrO_2 2wt%和 As_2O_5 1wt%的微晶玻璃的时间-温度亚稳相图(Beall 和 Duke，1969)(b) 以 ZrO_2 为晶核剂的 $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ 玻璃的晶化，用 TTT 相图描述 Qβ(s.s)β-石英固溶体，K：堇青石，P：镁透锂长石，S：尖晶石，C：方石英，M：莫来石，ZT：四方氧化锆，ZM：单斜氧化锆，ZS：锆英石，Q：类 α-石英相，t_l 和 t_g：软化和玻璃转变温度(Conrad，1972)

方石英存在)和锆英石。

5.2.3 实例

·p. 275·

如上所述,均匀成核玻璃的一个很好的例子是$BaSi_2O_5$。二硅酸钡玻璃通过在700℃下成核1h和在850℃下晶化1h的热处理就足以把它转化成具有枝晶结构的α-$BaSi_2O_5$晶相和残余玻璃相混合物的细晶粒微晶玻璃(Macdowell,1965)。在成核保温期间,亚微米的球状α-$BaSi_2O_5$晶核在玻璃中随机发育,这种玻璃直到成核温度都没有明显的液-液分相迹象而保持均匀状态。

商业铝硅酸锂微晶玻璃以β-石英或β-锂辉石结构为主晶相,这是一个很好的通过分散不溶相而实现非均匀成核的例子(Beall,1986)。在这种情况下,晶核剂TiO_2或TiO_2+ZrO_2结合物被有意地引入基质玻璃中。晶化通过在800℃左右成核保温,然后在900℃(β-石英微晶玻璃)或1100℃(β-锂辉石微晶玻璃)处理完成。在成核保温期间,偏析的富钛液相球形液滴晶化而形成均匀分散的极细(<100Å)的钛酸盐晶相颗粒。反过来,后者作为硅酸盐相非均匀成核的附着物,因此,晶核剂和主晶相都是非均匀成核。随着晶体生长在900℃下进行,形成高度晶化的透明微晶玻璃,它含有非常细(~500Å)并且均匀的具有β-石英结构的六方铝硅酸锂相。然而,如果晶化在1100℃下进行,将产生含有较粗晶粒(1-2 μm)具有β-锂辉石晶相互锁结构的不透明微晶玻璃。因此,在这些材料中,热处理的调整不仅可控制显微结构而且也可以控制主晶相的性质。

其实,铝硅酸锂玻璃由钛酸盐晶相内部成核,硅酸锂玻璃容易由分散的像Ag,Au这样的贵金属成核。因此,给定晶核剂的效果在很大程度上取决于玻璃的组成,特别是还与外延相结构有关。在感光硅酸锂微晶玻璃的情况下(Stookey,1954),晶核产生可通过在紫外光下辐射进行催化。玻璃中的铈离子(Ce^{3+})被光氧化,导致玻璃暴露部分的金属银沉淀。

$$Ce^{3+} + Ag^{+} + h\nu \rightarrow Ce^{4+} + Ag^{0}$$

通过使暴露的玻璃成核,银颗粒凝聚成它们能够用作后来枝状亚硅酸锂(Li_2SiO_3)晶化的基质,因此,通过在曝光时使用遮盖物,成核和后来的析晶可以被限制在所选择玻璃的区域中。微晶玻璃的非均匀成核能够发生在不溶晶相以外的基质上。在莫来石微晶玻璃的情况下,当前驱体铝硅酸盐玻璃从熔融状态急冷时,富铝液滴可从硅质基体中分离出来(MacDowell和Beall,1969),这种分相的玻璃在950℃及以上温度下的热处理使得铝质液滴晶化成莫来石。因此,两个不相容玻璃相间的物理表面成为成核位置。

·p. 276·

5.3 以化学组成分类

微晶玻璃最方便的就是根据其化学组成或其主晶相的组成进行分类。最普遍的分类是:硅酸盐、磷酸盐和氧化物微晶玻璃。硅酸盐微晶玻璃可以进一步分为简单硅酸盐、铝硅酸盐和氟硅酸盐微晶玻璃。

5.3.1 硅酸盐微晶玻璃

简单硅酸盐微晶玻璃主要由碱金属和碱土金属的硅酸盐晶相组成，这些晶相的性能也决定了微晶玻璃的性能。最主要的有硅酸锂，即偏硅酸锂（Li_2SiO_3）和二硅酸锂（$Li_2Si_2O_5$）、顽辉石（$MgSiO_3$）、透辉石（$CaMgSi_2O_6$）和硅灰石（$CaSiO_3$）。

5.3.1.1 硅酸锂

硅酸锂微晶玻璃根据成分不同可分为两组，它们都具有很高的商业价值。一组是用 P_2O_5 作晶核剂，这组微晶玻璃具有很高的热膨胀系数，可与几种镍基超合金的热膨胀系数相匹配，可用于各种高强度的气密封接、连接剂以及引线柱（Headley 和 Loehman，1984）。第二组是用胶体银感光成核，能生产出各种可化学加工的材料，用于流体装置、显示屏、透镜组和其它的模型器。

用 P_2O_5 作为晶核剂的二硅酸锂微晶玻璃具有高强度、高韧性和中高热膨胀系数等特性，它们分别为：140－210MPa，～3MPa$m^{1/2}$和（80－130）$\times 10^{-7}$/℃。典型的化学组成为：SiO_2 70wt%－85wt%，Li_2O 10wt%－15wt%，Al_2O_3 3wt%－10wt%，P_2O_5 1wt%－5wt%以及少量的改性剂 K_2O，Na_2O，CaO 和 ZrO_2。玻璃相在热处理时发生分相，并且首先析出正磷酸锂晶相，随后形成偏硅酸锂和二硅酸锂。随着进一步的热处理，后者成为主晶相，方石英和β-锂辉石通常不是主晶相，残余玻璃相一般超过15%的体积含量。显微结构是由镶在残余玻璃相内的直径为 1－10μm 的片状互锁的二硅酸锂晶相和其它晶相组成。这些随机取向的片晶可通过使裂纹偏转和裂纹尖端的钝化阻止裂纹扩展，这也是高强度、高韧性的原因。

它具有非常好的介电性能，在很宽的温度范围和频率范围内，介电常数低于 6，损耗角小于 0.01。

感光硅酸锂微晶玻璃含有金属，即 0.1%的银和 0.001%的金，它们被紫外线激活后，发生热沉淀。这样产生的金属胶粒成为亚硅酸锂形成枝晶的晶核，它比母体玻璃更容易被氢氟酸腐蚀，这可使被辐射的图案有选择地除去。引起热腐蚀的微晶玻璃被大量暴露于紫外线下并在亚稳的亚硅酸锂温区外热处理之后，产生稳定的二硅酸锂相，形成的微晶玻璃有较高的强度（～140MPa）、韧性，并如实地复制出原来的光蚀图案。

· p. 277 ·

特别的应用有记录磁头缓冲垫、流体装置、气相放电显示的多孔丙板和喷墨打印装料板。

5.3.1.2 硅酸钙

在过去 20 年中，用鼓风炉渣为基质的廉价微晶玻璃在东欧已有生产。参考前苏联的 slag-sitall（矿渣微晶玻璃），这些微晶玻璃现在应用于晶化玻璃绝大部分应用的。

最普遍的 slag-sitall 是 USSR 从低铁矿渣（<0.5Fe_2O_3）制造的白色产品（Berezhnoi，1970）。硅灰石（$CaSiO_3$）是主晶相，它以～1μm 的等轴晶粒存在。为了在墙上形成有图案的覆盖层，玻璃用凸轮制成片状，以硫化锌镁作为硅酸钙内部晶化的热晶核剂在近 1000℃的温度下进行热处理。

表 5-1　硅酸盐微晶玻璃的组成

wt%	感光微晶玻璃 Corning 8603	Li_2O-SiO_2		MgO-SiO_2		矿石	矿渣微晶玻璃
SiO_2	79.6	71.8		58.0	54.0	60.9	55.5
Li_2O	9.3	12.6		0.9	—	—	—
MgO	—	—		25.0	33.0	5.7	2.2
CaO	—	—		—	—	9.7	24.8
Al_2O_3	4.0	5.1		5.4	—	14.2	8.3
Na_2O	1.6	—		—	—	3.2	5.4
K_2O	4.1	4.8		—	—	1.9	0.6
Ag	0.11	—		—	—	—	—
Au	0.001	—		—	—	—	—
CeO_2	0.014	—		—	—	—	—
SnO_2	0.003	—	ZnO	—	—	—	1.4
Sb_2O_3	0.4	—	MnO	—	—	2.0	0.9
B_2O_3	—	3.2	Fe_2O_3	—	—	2.5	0.3
P_2O_5	—	2.5	S	—	—	0.6	0.4
			ZrO_2	1.07	13.0	—	—
主晶相	偏硅酸锂 二硅酸锂	二硅酸锂 偏硅酸锂 方石英		顽辉石 β-锂辉石 四方氧化锆	顽辉石 氧化锆	透辉石	硅灰石

现在与硅灰石微晶玻璃有关的最吸引人的半透明建筑板已经由日本电气玻璃公司生产，并在日本、美国销售，商品名叫“Neoparium”。

5.3.1.3　*硅酸镁*

• p. 278 •

以顽辉石($MgSiO_3$)为基质的微晶玻璃虽然还没有商业应用，由于这种材料在冷却过程中有马氏体相变，能通过层状孪晶吸收断裂能产生增韧，因此，它仍是很有意义的(Lee 和 Heaer，1987，Beall，1989)。可惜的是，顽辉石不能够形成稳定的玻璃，其组成必须用其它能形成玻璃的组分稀释。尽管如此，难熔、坚韧且细晶粒的顽辉石微晶玻璃已在 SiO_2-MgO-ZrO_2 和 SiO_2-MgO-Al_2O_3-Li_2O-ZrO_2 系统中制备出来。这些材料中含有 50wt%－80wt%的顽辉石，还有次晶相锆英石、β-锂辉石以及少量的四方氧化锆和少量玻璃。

5.3.2　铝硅酸盐微晶玻璃

铝硅酸盐微晶玻璃由于集特殊的抗热震性、热稳定性和优良的耐化学腐蚀性于一身，它是一种非常重要的商业化材料。特别是在铝硅酸锂系统中，以β-石英和β-锂辉石固溶体为主晶相的微晶玻璃有着非常低的热膨胀系数，由于这些相能够被熔融并急冷成稳定的玻璃，这可以形成实际上只含有少量晶核相和少量残余玻璃的单相β-石英或β-锂辉石微

晶玻璃。

5.3.2.1 β-石英固溶体

在铝硅酸锂系统中，现已知道具有β-石英固溶体结构的六方相。其组成范围可以从接近 SiO_2 到 $LiAlSiO_4$，换句话说，β-石英固溶体可以被描述为：$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$，这里 n 的范围是 2－10。超过这个范围，β-石英固溶体实际上是一个亚稳相，富锂端相 $LiAlSiO_4$（β-锂霞石）具有有序的 Al 和 Si 排列，结果有一个重叠的 c 轴，结构上相同于这个系列的中间数；具有 $n \geq 4$ 的组成，已使 Si/Al 的分布混乱并实际上与 β-SiO_2 结构相同。具有后面范围的富锂组成可参见"Virgilite"（无水硅锂铝石）。β-石英微晶玻璃可以通过以 TiO_2 和 TiO_2+ZrO_2 混合物为晶核剂的铝硅酸锂玻璃在 850－900℃下晶化制得（Beall 和 Duke，1969）。尽管β-石英是亚稳相，但只要温度不超过 900℃，这些微晶玻璃可以经受得住无限次热循环而不产生损坏。如果温度超过 900℃，β-石英将转变为β-锂辉石。

β-石英固溶体的表达通式为：$(Li_2,R)O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$，R 是离子半径小的二价阳离子，典型的是 Mg 和 Zn，Li 被 Zn 尤其是 Mg 替代将引起β-石英热膨胀系数的增加，因此，纯锂β-石英的热膨胀系数在 25－300℃的范围内为 -15×10^{-7}/℃，由 Mg 和 Zn 代替的种类具有零或非常小的正热膨胀系数。在商业化的微晶玻璃中，其优点是β-石英具有组分可变性。首先，Mg 和 Zn 被用来生产具有零膨胀的材料，它具有很好的抗热震性。因为组成中高的 SiO_2 含量可以使得熔体有足够的粘度进行轧制、压制、吹制和真空成型，在上述式子中，n 的选择范围为 6－8。

· p. 279 ·

TiO_2+ZrO_2 混合物已证明是从铝硅酸锂玻璃中析出β-石英最有效的晶核剂。这样成核的玻璃热处理产生出萤石结构的 $ZrTiO_4$ 相，它可作为后来成核和β-石英晶体外延生长的基质。晶粒尺寸量级在 60nm 的β-石英晶粒可以在晶核浓度为 4wt%的情况下产生，从而制备出透明的微晶玻璃。透明性、低膨胀、光学可抛光和比玻璃强度高等特性使β石英微晶玻璃有着广泛的用途，包括透明炊具、望远镜片毛坯、柴炉和火窗、透红外透端头帽、光学稳定台架，以及环形激光陀螺仪。

5.3.2.2 β-锂辉石（热溶石英）固溶体

β-锂辉石是一种与热溶石英同构的四方相，像β-石英一样，它也是一种 SiO_2 的多型体。虽然固溶体的组成范围被限制在 n 为 4－10 之间，但β-锂辉石与β-石英有相同的化学计量特征。β-锂辉石微晶玻璃可以简单地通过改变热处理条件从产生β-石英微晶玻璃的同样玻璃中得到。β-石英微晶玻璃可以通过在 900℃及其以下温度晶化形成，而β-锂辉石微晶玻璃则通过在 1000℃以上的温度下热处理才能够获得（Stookey，1959）。

含有β-锂辉石的微晶玻璃比与它结构类似的β-石英的晶粒要粗，一般晶粒尺寸在 1－2μm，因此这种微晶玻璃是不透明的。如果是用 TiO_2 而不是用 ZrO_2+TiO_2 混合物作为晶核剂，在晶化过程中于 900－1000℃间发生的从β-石英到β-锂辉石的相转变伴随有金红石析晶，得到具有高度不透明的微晶玻璃。与β-石英微晶玻璃一样，这些材料的热膨胀系数非常低，并且还可以通过调整 Li/Mg 比或 SiO_2 总量裁剪成所要求的值（参见图 5-3）。

· p. 280 ·

Corningwere 是一个很好的 β-锂辉石微晶玻璃的例子，它是在最高达 1125℃的温度下从以 TiO_2 为晶核剂的铝硅酸盐玻璃中晶化而成的，这种材料有很高的晶化程度(≥93 vol%)，主晶相为 β-锂辉石，还有少量的尖晶石、金红石以及残余的硅质玻璃相。β-锂辉石晶相粗晶粒的互锁结构使这种材料具有较高的摩擦抗折强度，约为 100MPa。

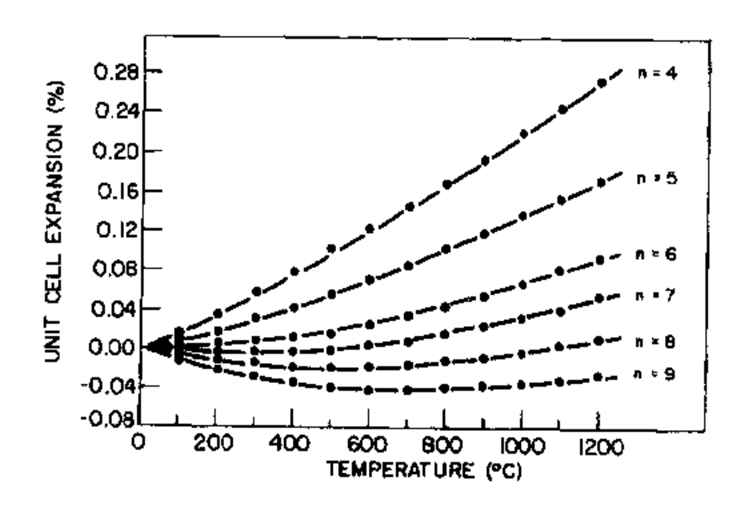


图 5-3 $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ 的体积膨胀(Ostertag 等，1968)

5.3.2.3 印度石(六方堇青石)

铝硅酸镁微晶玻璃以印度石为主晶相，印度石属六方晶型堇青石($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)的高温型，具有优良的介电性能、较高的强度、良好的热稳定性和抗热震性。印度石与著名的硅酸铍一绿柱石有类似的结构，与后者一样，印度石的热膨胀系数较低并且各向异性，随着温度的升高，c 轴方向膨胀而 a 轴方向收缩，而导致隐性零体积膨胀。同铝硅酸锂一样，印度石通过用 TiO_2 作晶核剂可从铝硅酸镁玻璃中析出(Stookey，1960)。为了优化前驱玻璃的粘度，被用作导弹整流罩的商业微晶玻璃的分子式与化学计量 $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$相比是富硅的，致使从中析出方石英和印度石。结果，微晶玻璃具有中等热膨胀系数，为 45×10^{-7}/℃(0—700℃)，在 8.6GHz 时的介电损耗和介电常数分别为 0.0003 和 5.5。

5.3.2.4 霞石

细晶粒的霞石($NaAlSiO_4$)微晶玻璃能够从以 TiO_2 为晶核剂的铝硅酸钠玻璃中得到(Duke 等，1967)。霞石是一种填满的 SiO_2 高温晶型—磷石英的衍生物。这里 TiO_2 再次用作内部晶核剂，在热处理时以锐钛矿析出，因此增加了微晶玻璃的不透明度。为了促进形成具有比霞石更低热膨胀系数(30×10^{-7}/℃)的 $BaAlSi_2O_8$，在商业配方中加入 Ba，因此也改善了微晶玻璃的抗热震性。这些材料的热膨胀系数约为 50×10^{-7}/℃，接近于霞石，反映了磷石英网络的特性。这种被广泛用来生产大型电子绝缘子和耐热餐具材料的典型组成列于表 5-2。

表 5-2 铝硅酸盐微晶玻璃

	β-石英			β-锂辉石
	Visions Corning	Zerodur Schott	Neoceram Narumi	Corningware Corning
Li_2O	2.7	3.7	4.2	2.8
Na_2O	0.2	0.5	0.6	0.4
K_2O	0.1	—	0.3	0.2
MgO	1.8	1.0	0.5	2.6
ZnO	1.0	1.4	—	1.0
BaO	0.8	—	—	—
Fe_2O_3	0.1	—	—	0.1
TiO_2	2.7	2.3	2.0	4.7
ZrO_2	1.8	1.9	2.3	0.1
Al_2O_3	19.2	25.3	22.6	17.8
SiO_2	68.8	55.5	65.1	69.7
P_2O_5	—	7.9	1.2	—
As_2O_3	0.8	0.5	1.1	0.6
相	β-石英 $ZrTiO_4$	β-石英 $ZrTiO_4$	β-石英 $ZrTiO_4$	β-锂辉石 金红石
	Code 9606 Corning	Code 9609 Corning	Corning experimental glass	Corning experimental glass
Na_2O	—	13.5	—	—
K_2O	—	—	—	—
Cs_2O	—	—	—	25.0
MgO	14.7	—	—	—
CaO	0.1	—	—	—
BaO	—	5.5	10.0	—
Fe_2O_3	0.1	—	—	—
TiO_2	8.9	6.6	—	—
ZrO_2	—	—	—	—
Al_2O_3	19.8	29.8	40.1	40.0
SiO_2	56.1	43.5	50.0	35.0
As_2O_3	0.8	1.1	—	—
相	印度石金红石 $MgTi_2O_5$ 方石英	nepheline, celsian, 锂钛矿	莫来石	铯榴石莫来石

5.3.2.5 其它的铝硅酸盐

莫来石微晶玻璃可以从改性的 Al_2O_3-SiO_2 二元玻璃中得到(MacDowell 和 Beall, 1969)。在这些材料中,富铝液滴从连贯的硅质玻璃中分离出来,莫来石的内部成核由体材的分相催化。随着热处理,液滴转变成莫来石球粒。当添加像 Cr^{3+} 这样的离子时,透明微晶玻璃具有均匀发光特性。

铝硅酸铯微晶玻璃具有很高的熔点,以莫来石为第二相的铯榴石($CsAlSi_2O_6$)微晶玻璃能够通过在 1600℃下热处理从铝硅酸铯玻璃中得到,这种材料的热稳定性要比气凝氧化硅高出 350℃,由于它们具有高耐火度的特性,它们必须在 1900℃下熔融,在 1800℃左右成型。

5.3.3 氟硅酸盐微晶玻璃

· p. 281 ·

氟硅酸盐微晶玻璃是一种具有独特力学性能的材料,这种性能来源于晶体的一维或二维方向上的高度各向异性,因此,云母微晶玻璃具有可切削性;而以角闪石和其它链状硅酸盐为主晶相的微晶玻璃具有很高的强度和韧性。在云母(片状)和闪石(链状)结构这两种情况下都需要氟离子稳定。

5.3.3.1 云母(片状硅酸盐)

· p. 282 ·

可切削微晶玻璃以从玻璃中内部成核的氟云母为主晶相。一种商业材料 Macor 已经发现在像精密电子绝缘子、真空引线柱、微波管部件窗口、场离子显微镜试样夹、地震仪线圈架、γ射线望远镜框架和航天飞机边缘挡板等种种特殊领域有着广泛用途。用传统的金属加工工具可进行精密加工的 Macor 具有很高的介电强度(~40kV/mm)和非常低的氦渗透速率,这在高真空应用上是非常重要的。

虽然 Macor 微晶玻璃主晶相是氟金云母($KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$),但这种化学计量不能够形成玻璃,要通过在主成分中添加 B_2O_3 和 SiO_2 改性才能得到稳定的玻璃(见表 5-3)。B_2O_3 在降低残余玻璃相的粘度上尤为重要,从而使得云母择优横向生长。Macor 的各种组分先被熔融成一种乳白色玻璃,最后在最高温度为 950℃下热处理晶化(Chyung 等, 1974),首先出现亚稳晶相,随后形成粒硅镁石($2Mg_2SiO_4 \cdot MgO$)相,它在构成母体乳白色玻璃的铝硅酸盐液滴界面上的富镁基体中析出。粒硅镁石然后转化成线硅镁石($MgSiO_4 \cdot MgF_2$),它最后与残余玻璃相中的组分反应生成氟金云母和少量的莫来石。

· p. 282 ·

近来另一种商业材料 Dicor 已经被开发并用于牙齿修补,它与 Macor 相比,耐化学腐蚀性和半透明性都得到了改善,主要成分为四硅酸云母 $KMg_{2.5}Si_4O_{10}F_2$(Grossman, 1972),它的高强度与其在较高温度(>1000℃)下形成的各向异性的片晶有关。半透明是由在保持细晶粒(~1μm)的同时晶相和玻璃相的折射率大致匹配引起。通过加入氧化铈来模仿天然牙齿的荧光性。

表 5-3 氟硅酸盐微晶玻璃组成

wt%	Macor Corning	Dicor Dentsply	Pyroceram Tableware Corning	Code 9634 Corning
SiO_2	47.2	56—64	67.1	57.3
B_2O_3	8.5	—	—	—
Al_2O_3	16.7	0—2	1.8	2.0
MgO	14.5	15—20	14.3	—
K_2O	9.5	12—18	4.8	8.8
Na_2O	—	—	3.0	8.0
CaO	—	—	4.7	20.2
Li_2O	—	—	0.75	—
BaO	—	—	0.3	—
P_2O_5	—	—	1.0	—
Sb_2O_3	—	—	0.2	—
ZrO_2	—	0—5	—	—
CeO_2	—	0.05	—	—
F	6.3	4—9	3.5	6.2
主晶相	氟金云母	tetrasilic 四硅酸氟云母	钾氟碱锰闪石 方石英	硅碱钙石

用于牙齿修补的 Dicor 材料的特征包括：与天然牙齿在硬度和外貌上相近，微晶玻璃可以用脱蜡技术和传统的牙科实验室熔模进行精确的铸造，其高强度和低热导比传统的金属陶瓷系统更优越。

5.3.3.2 链状硅酸盐

为了改善微晶玻璃的主体强度，形成刚性骨架链的 SiO_2 四面体聚合晶体在玻璃中生长成针状形式，这些微晶玻璃的织构类似于天然软玉，它的互锁和针状的显微结构有利于它的韧性。两种链状的硅酸盐被认为可以生产高韧性微晶玻璃：钾氟碱锰闪石和氟硅碱钙石。

钾氟碱锰闪石

以闪石钾氟碱锰闪石($KNaCaMg_5Si_8O_{22}F_2$)为主晶相的微晶玻璃，由于它们随机排列的针状显微结构可使断裂时裂纹绕过针状晶体产生弯曲的路径，而具有很高的强度和断裂韧性。在以 Al_2O_3，P_2O_5，Li_2O 和 BaO 为添加剂的 SiO_2-MgO-CaO-Na_2O-K_2O-F 系统中，已经发现复杂氟硅酸盐玻璃可形成这样的微晶玻璃。表 5-4 列出了最佳组成和产生的微晶玻璃的相，一个重要的发现是用公式描述的整体组成要比化学计量的碱锰闪石富含硅，这将产生一种具有合适粘度、满足于液相高速成型需要的稳定玻璃，过量的 SiO_2 晶化时形成的方英石也可以增加微晶玻璃的热膨胀系数，可用作产生压应力的釉。

在这种微晶玻璃中，成核的最初阶段由非晶态乳浊液控制，乳浊液两相中的一相在组

表 5-4 钾氟碱锰闪石微晶玻璃 预计相组成和组分

wt%	闪石 钾氟碱锰闪石 $KNaCaMg_5Si_8O_{22}F_2$	~50% F-K-R[a]	云母铁遂岩 $KMg_2LiSi_4O_{10}F_2$	~10% F-T[b]	方石英 $95SiO_2 \cdot 5LiAlO_2$	~20% Crb[c]	总晶相 crystals 80%	块体 (anal)	残余玻璃相 ~20% (calc.)
SiO_2	57.3	28.7	59.3	5.9	95.0	19.0	53.6	67.1	68.6
Al_2O_3	—	—	—	—	4.0	0.8	0.8	1.8	5.1
MgO	24.1	12.1	19.9	2.0	—	—	14.1	14.3	1.5
CaO	6.7	3.4	—	—	—	—	3.4	4.7	6.6
Na_2O	3.7	1.9	—	—	—	—	1.9	3.0	5.6
K_2O	5.7	2.9	11.6	1.2	—	—	4.1	4.8	3.6
Li_2O	—	—	3.7	0.4	1.0	0.2	0.6	0.75	0.8
BaO	—	—	—	—	—	—	—	0.3	1.5
P_2O_5	—	—	—	—	—	—	—	1.0	5.1
Sb_2O_3	—	—		—	—	—	—	0.2	1.0
F	4.5	2.3	9.4	1.0	—	—	3.3	3.5	1.0
	102.0		103.9					101.5	100.4
	0≃F2.0		0≃F3.9					0≃F1.5	0≃F0.4
	100.0		100.0					100.0	100.0

[a] F-K-R：钾氟碱锰闪石 [b] F-T：氟铁遂石 [c] Crb：方石英

成上明显地接近于四硅酸氟云母($KMg_{2+0.5x}Li_{1-x}Si_4O_{10}F_2$),因为氟云母含有较多的溶剂,晶化可以在非常高的粘度下发生,这种组成的晶化在600℃附近很迅速。透辉石($CaMgSi_2O_6$)随后在700℃以上产生,然后在850℃亚稳云母和透辉石与残余玻璃相反应产生稳定的碱锰闪石和方石英的混合物,后者在900℃以上生长。残余玻璃相的组成被测出是硅质的并富含 Al_2O_3 和 P_2O_5,这表明有很强的抗化学侵蚀性,加之以组成晶相(碱锰闪石和方石英)有良好的化学稳定性,这将是一种耐化学侵蚀性特别好的微晶玻璃。

这种材料具有高的热膨胀系数(115×10^{-7}/℃,0—300℃),可通过传统的施釉工艺改善抗压强度,因此,试样的弯曲强度可以从150±15MPa增加到200±15MPa,最终的施釉材料是高光泽白色的,并显示出与骨瓷一样的半透明性。这种微晶玻璃现在被用来制造高性能的公用机构餐具和零售 Corelle 线的大杯子。

· p. 285 ·

氟硅碱钙石

氟硅碱钙石($Ca_5K_{2-3}Na_{3-4}Si_{12}O_{30}F_4$)已经从接近于其化学组成的玻璃中合成出来。内部成核通过 CaF_2 晶相析出和硅碱钙石在这些晶核上的球形生长完成,通过在组成中加入过量的 CaF_2,改善了成核并形成细晶粒的材料。因此,硅碱钙石微晶玻璃可被高度晶化并基本上形成单相。硅碱钙石微晶玻璃的典型弯曲强度在300MPa左右,杨氏模量接近80 GPa,热膨胀系数约 125×10^{-7}/℃,断裂应变约0.35,这在硅酸盐材料中是属于较高的。测出的断裂韧性为5.0MPa · $m^{1/2}$,由此推导出断裂表面能约150J/m^2,比报道的天然软玉的还要高。

氟硅碱钙石玻璃容易熔化,粘度曲线低于钠碱玻璃的约150℃,虽然液体粘度相对较低(在950℃时约250Ns · m^{-2}),但它还能够进行轧制、压制和浇注。它可以在低于900℃的温度且少于1h的情况下完成晶化。由于 SiO_2 含量较低,它的耐化学侵蚀性比钠碱玻璃要差,但是还仍然优于像大理石这样许多其它的建筑材料。

氟硅碱钙石微晶玻璃的潜在用途包括建筑包层、内部隔板、轻型家庭用品和磁记忆盘基板。

5.3.4 磷酸盐微晶玻璃

磷酸盐微晶玻璃可能由于成本高和一般较差的耐化学侵蚀性,在商业上的重要性要比它的硅酸盐同类差。尽管如此,许多磷酸盐具有像生物相容性这样许多独特的优点,这使得它在一些应用上要优于硅酸盐。进一步来说,焦磷酸盐尤其是正磷酸盐有优良的耐侵蚀性,这使得它们能与传统硅酸盐材料相匹配。

5.3.4.1 *磷灰石*

磷灰石[$Ca_5(PO_4)_3(OH,F)$]是一种六方晶型的、含有易挥发物的磷酸钙。由于羟基磷灰石($Ca_5(PO_4)_3OH$)是骨的主要成分,希望含有磷灰石的合成材料具有生物相容性甚至于生物活性以及与骨结合的能力。氟磷灰石微晶玻璃已经从含氟的磷酸钙铝玻璃以及含有2%—10%P_2O_5 的铝硅酸镁钙碱玻璃中制备出来(Vogel 和 Holand,1989)。磷酸钙铝玻璃有很差的内部成核性,随着在500℃左右热处理,磷灰石发展成分散的球形颗粒,晶化通过(Al,Fe)PO_4 的进一步析出完成。磷硅酸盐玻璃具有显微分相的特征,它分离成三种

不同的玻璃相，在600－1050℃下热处理致使磷灰石在富$CaO-P_2O_5-F$玻璃相界面上开始成核，在更高的温度下，硅质的和另一种富$R_2O-Al_2O_3-F$的不相容的两相反应导致云母析出。这两种合成的微晶玻璃具有生物活性的特点，已经在德国成功地被植入生物体中。此外，云母作为一种在磷硅酸盐中的附加相，使这种微晶玻璃具有可切削性。

• p.286 •

5.3.4.2 BPO_4

极细晶粒的BPO_4微晶玻璃能够从$B_2O_3-P_2O_5-SiO_2$三元玻璃中制得(MacDowell，1989)，在这种微晶玻璃中，四方相BPO_4是唯一分散在非晶态富硅基体中的晶相。BPO_4与SiO_2的一种高温相β-方石英(一种SiO_2的高温多型体)结构相同。这种相可以在平常的玻璃中通过在低于900℃的温度下进行热处理均匀成核，可产生一种透明的微晶玻璃。在1000－1100℃下晶化产生0.2－0.5μm粗的晶粒，因此，是半透明的。这些材料的晶化导致了耐化学侵蚀性的明显改善，特别是在中性和酸性溶液中，BPO_4的失重要比前驱体玻璃的低三个数量级。BPO_4微晶玻璃的热膨胀系数范围从$45-65\times10^{-7}$/℃，在富SiO_2组成端有最低的热膨胀系数。材料具有特殊的介电性能，250℃时的直流电阻为$10^{16}\Omega$，在低于200℃下的损耗角低于10^{-3}，介电常数为4.5。

在还原条件下得到的同样的玻璃于900℃－11100℃间进行热处理时产生一种氢气显微泡沫或“气陶瓷”。这些1－10μm氢气填充的泡沫均匀地分布在BPO_4微晶玻璃基体中，因此，材料特别轻。氢气在晶化时放出，可能是由于OH^-基团和还原的象磷酸根(PO_3^{2-})这样的磷基团发生氧化-还原反应引起。这种材料的密度低于$0.5g/cm^3$，介电常数低于2。

5.3.4.3 NZP

NZP[$NaZr_2(PO_4)_3$]是一种六方晶型正磷酸盐，是具有很大固溶范围的固溶体。例如，Na可以被许多单价和二价离子替代，包括其它的碱金属、碱土金属、Zn、Co和Pb；大多数三价或更高价的过渡金属，像Nb、Ti、Fe^{3+}以及Al、Ga和Sn可替代Zr。细晶粒的NZP微晶玻璃可以从范围很广的Zn和改性的过渡碱土金属的磷酸盐玻璃中通过在800－1000℃间晶化得到(Aitken，1989)，8wt%以上的TiO_2足以确保很好的内部成核。这种材料的显著特性是它们的热膨胀系数范围不同寻常，从室温到300℃测得的热膨胀系数范围从～30×10^{-7}/℃到65×10^{-7}/℃。

5.3.4.4 SiP_2O_7

• p.287 •

磷酸硅(SiP_2O_7)微晶玻璃可以从简单的二元玻璃系统$SiO_2-P_2O_5$中通过在1000－1100℃下进行热处理得到(Weeding等，1985)。这些玻璃不含有外加晶核剂，因此，SiP_2O_7显然能均匀地从前驱玻璃中成核。另一种二元化合物$Si_5O(PO_4)_6$也能够从这些玻璃中通过在较低的温度下热处理析出。由于SiP_2O_7和$Si_5O(PO_4)_6$是非常少有的晶相固溶体，在大气压下稳定，硅由氧八配位，因此，这些材料具有很大的科学意义。硅的高配位数通常反映出这种材料具有相对大的热膨胀系数，热膨胀系数为60×10^{-7}/℃。由于在热处理时磷

的挥发，这些微晶玻璃的表面富含硅，呈非晶态，因此，这是一种自上釉材料。

5.3.5 氧化物微晶玻璃

作为网络形成体，像 SiO_2 和 P_2O_5 这样的氧化物成为大多数玻璃的主要成分，热处理一般导致硅酸盐或磷酸盐的晶化。尽管如此，像尖晶石或钙钛矿这样真正的氧化物相也能够构成微晶玻璃的主相，微晶玻璃可以从一些富铝硅酸盐玻璃或改性的硅酸盐和磷酸盐玻璃中得到。虽然它们还没有一种商业化，但它们不同寻常的光学、尤其是电学特性仍然非常重要。

5.3.5.1 尖晶石

尖晶石是具有立方结构的氧化物相，表达通式为 AB_2O_4，这里的 A 通常是一个像 Zn，Fe 或 Mg 这样的四面体配位二价金属，B 是像 Al，Cr 或 Fe 这样的八面体配位金属。组成范围从锌尖晶石（$ZnAl_2O_4$）到真正的尖晶石（$MgAl_2O_4$），都可以从富氧化铝的铝硅酸锌或铝硅酸镁锌玻璃中析出（Beall 和 Duke，1969）. ZrO_2 是这类材料最有效的晶核剂。在 800℃下成核，然后升至 1000℃下晶化，可制备出一种颗粒非常细（<500Å）且透明的微晶玻璃。这种材料能够在 1200℃仍保持透明，它比 β-石英商用微晶玻璃更难熔，可用于制造灯罩。

5.3.5.2 钙钛矿

钙钛矿是具有 ABO_3 化学计量的氧化物相，这里 A 是一种相对大的 8 到 12 配位的金属，像碱金属或碱土金属，B 是一种小的八面体配位高价金属，像 Ti、Zr 或 Nb。严格地说，钙钛矿是立方结构，但是这个术语在这里既指真正的钙钛矿结构又指与立方晶系略有结构畸变的有关相。钙钛矿微晶玻璃可以从高度改性的硅酸盐和磷酸盐玻璃中制得，并且具有铁电和高电导率等不同寻常的电性能特征。

$BaTiO_3$ 是一个非常熟悉的钙钛矿型结构的例子，它是可用于陶瓷电容器制造的铁电相。这种相能够从高度改性的铝硅酸或硼硅酸钡钛玻璃中通过在 700－800℃间热处理析出（Herczog，1964）。在这些玻璃中，成核机理还不太清楚，可能是前驱体玻璃分相成两种不相溶的硅质和富 TiO_2 的液滴，$BaTiO_3$ 在后者表面成核，接着在 900－1000℃下热处理，致使 $BaAl_2Si_2O_8$ 从残余玻璃相中析出。用这种方法，可形成高度晶化的含有 60Vol%以上的 $BaTiO_3$，在 25℃，1kHz 下介电常数可高达 1200。对于 $BaTiO_3$ 陶瓷，为了调节介电常数达到最大值时的温度，以及最大值的高度和宽度，可在这些材料中加入各种氧化物添加剂。如果用 PbO 作改性剂，通常形成一种具有焦绿石（$A_2B_2O_7$）结构的相，面不是钙钛矿结构，并使得介电常数急剧降低。

· p. 288 ·

含有另一种钙钛矿 $LiTaO_3$ 的微晶玻璃可以通过对硅酸锂钽玻璃在 750℃下保温成核，然后在 950－1000℃下进行热处理面得到（Beall，1971；Ito 等，1978）。在这种玻璃中加入 Al_2O_3 是为了阻止在玻璃形成阶段自发析晶。从它们的透明性上考虑，这些材料可以在电光器件的制造上找到用途。

WO_{3-x}是一种具有畸变的钙钛矿结构的亚氧化钨，含有这种化合物的微晶玻璃可以

从 $WO_3-TiO_2-P_2O_5$ 玻璃系统中形成。在 800—1000℃的温度下晶化，开始形成超细晶粒（50—100 Å）WO_{3-x}，然后形成粗的焦磷酸钛（TiP_2O_7），并把前者隔成相连的颗粒边界相。这些微晶玻璃是类似于金属的导体，具有很低的电阻率：在室温下，电阻率低于 10^{-2} $\Omega\cdot cm$，而且在 25—300℃的范围内，电阻率实际上不随温度变化。

5.4 显微结构

显微结构在决定微晶玻璃的物理特性方面与主要成分一样重要。像强度和断裂韧性这样的力学性能对显微结构尤为敏感。晶粒尺寸在 1—5μm 间、且具有细晶互锁织构时通常使其具有最佳强度。各向异性的具有晶须补强作用的棒晶可以进一步提高强度。另一方面，从形成玻璃的缺陷中遗留下来的收缩气孔也可大大地使材料的强度降低，像球粒这样的大晶粒聚集体也会降低强度。

显微结构对光的散射有很大影响，通过简单地改变显微结构可使外观从完全透明变为高度不透明。抗热震性也受到显微结构的影响，例如当裂纹沿着热膨胀系数相差很大的不同颗粒的边界进行扩展时，由于可通过晶内的解理面发生弯曲、钝化和分支，从而使材料的抗热震性得到改善。

无论是物理上的还是化学上的机制，可切削性都受到显微结构的影响。在微晶玻璃材料中可以观察到许多类型的显微结构，许多对其性能不太有利，确实，一些像粗球状的晶粒是有害的。下面是一些有用的结构特性：枝晶、超细颗粒、多孔膜、残余结构、积木结构、针状互锁结构、孤岛结构和片状孪晶。这些中的每一种结构都值得精心推敲。



图 5.4 REM 所示的 Fotoform 微晶玻璃的显微结构（1bar＝1μm）

5.4.1 枝晶结构

枝晶或骨架状析晶由在某一晶格方向上加速生长引起。枝晶总的轮廓可以与通常的晶体形貌相似，但其典型的结构是在枝晶内部保留高含量的残余玻璃相。枝晶生长可以通过消耗晶核附近的物质来增强，也可以通过提高晶化能来增强，晶化提高了晶体主生长面的温度，而使边尤其是角因迅速生长而成为冷却区域。在可化学侵蚀的 Fotoform 微晶玻璃中，亚硅酸锂晶相的枝晶结构示于图 5-4。还可以观察到交叉晶相的六方晶系性质。枝晶在三维方向连续贯通，使微晶玻璃能有选择地被氢氟酸腐蚀，氢氟酸对低 SiO_2 的 Li_2SiO_3 晶相的腐蚀速度要比对更耐蚀的铝硅酸盐残余玻璃相更快。由于亚硅酸锂枝晶能够被银感光成核，一个复杂的可侵蚀的图样就能够转移到玻璃上。

5.4.2 超细颗粒

高度晶化的微晶玻璃晶粒尺寸可在几百埃范围内。一个典型的例子是饱和的 β-石英

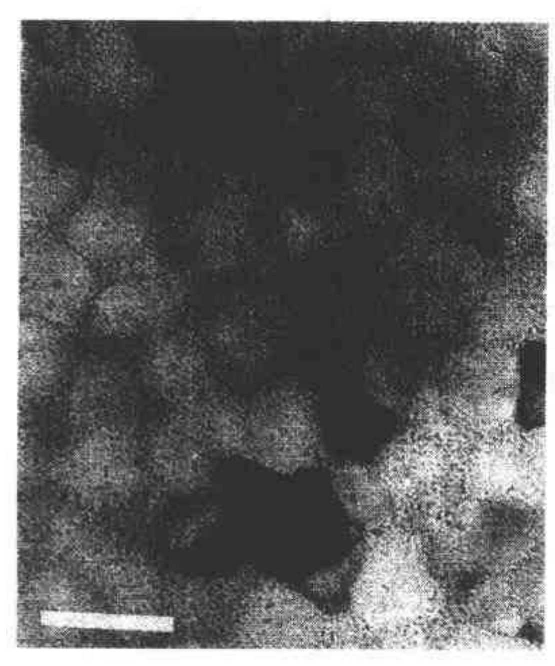


图 5-5 β-石英固溶体晶相的透射电镜照片。四方 $ZrTiO_4$ 晶核位于中央。可注意到连续的残余玻璃和沿晶界的过量 $ZrTiO_4$ 沉淀(Maier 和 Muller,1989)

固溶体晶相在钛酸锆晶核上的析晶。在这种情况下,生成β-石英晶相快速接触产生一种具有平均晶粒尺寸为 600Å的均匀织构。为了保证钛酸锆成核能在比玻璃转换温度高 50℃的情况下进行,在典型的商业化硅酸铝玻璃中只需要加 2mol%的 ZrO_2 或 TiO_2。起始晶核的宽度低于 50Å,这种现象用透射电镜在高度晶化的β-石英微晶玻璃中心用透射电镜是容易观察到的(Maier 和 Muller,1989,参考图 5-5)。β-石英固溶体晶相较低的双折射也减小了散射。因此,像玻璃一样透明的材料可用来制造透明餐具和精密光学仪器,如环激光陀螺仪。

· p. 290 ·

5.4.3 多孔膜

在许多微晶玻璃中,残余玻璃相可以发展成多孔膜的形式,即在晶化时,形成的晶相使稳定的硅质薄膜包裹在与其紧密接触的颗粒周围。一个很好的例子是在以 TiO_2 为晶核剂的铝硅酸锂玻璃中形成亚稳β-石英和稳定β-锂辉石的固溶体。这里 TiO_2 晶核剂可催化比整体组成的 SiO_2 含量少的晶体生长。β-石英或β-锂辉石晶相的接触被硅质增加的玻璃所阻碍,因此,也阻碍了高粘度残余玻璃相的晶化。粘附于颗粒的粘稠玻璃相形成贯穿于整体的膜网络,它有利于微晶玻璃的性能(Chyung,1969)。硅质的玻璃阻碍了β-锂辉石微晶玻璃中控制二次晶粒生长的铝离子的扩散,因此,这些材料在高温下具有非常好的颗粒稳定性,可以在 1200℃这样的高温下长时间使用,而不会产生由于热膨胀应力各向异性在重复热循环时能够引起微裂纹的大晶粒。多孔残余玻璃也有助于透细高度晶化的微晶玻璃。在固相线温度下,高蠕变速率归因于包裹在颗粒周围与之润湿的玻璃薄膜的溶解沉淀现象(Raj 和 Chyung,1981)。按照这个蠕变模型,物质通过玻璃相传递,颗粒形状在张应力的方向上变长。以这种方式,微晶玻璃甚至在晶化率高达 95%以上时都可以在真空中远低于熔融温度下形成凹槽或其它复杂的形状。

5.4.4 残余结构

一些微晶玻璃织构如实地保留有原先存在的显微结构,典型地,微晶玻璃成核的第一步是非晶态相分离,一种玻璃相组成的液滴从另一种中分离出来。在二元的氧化铝-氧化硅玻璃中,其组分接近于莫来石的高铝液滴从硅质的基质中分离出来(MacDowell 和 Beall,1969),在热处理时,不稳定的铝质玻璃晶化成继承母体液体球形外貌的莫来石。因为铝离子通过硅质基质的迁移很慢,这种形貌可以维持到 1000℃以上。由于液滴起始直径只有几百埃,尽管莫来石和氧化硅间的折射率差别较大,但莫来石对光还是没有散射。

图 5-6 是一种透明莫来石微晶玻璃的残余结构。

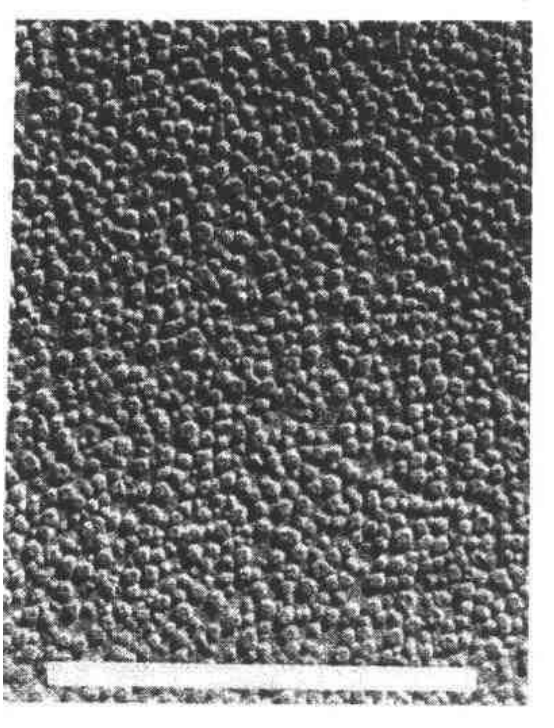


图 5-6 反映原来非晶态相分离特征的透明莫来石微晶玻璃的残余结构(1bar=1μm)

5.4.5 积木结构

• p. 291 •

像云母一样两维硅酸盐的随机内部析晶能够产生一种互锁的积木结构,连续的晶相把玻璃围成多面体(图 5-7)。这是典型的可切削微晶玻璃的显微结构,像商业化材料 Macor 和 Dicor(Beall,1986)就是如此。这种材料的可切削性不仅是由于云母晶相较软,而且是由于这些晶相能够使切削工具尖端引起的裂纹钝化、偏转和分支,因此,断裂扩展是通过一系列自身碎片剥落进行,而不同于一般典型陶瓷的灾难性破坏,甚至在晶相体积含量低至 40%时,云母相的连续性也能够使材料具有突出的电阻和介电强度值,前者在 500℃时可高达 $10^{11}\Omega$,室温下的介电强度一般接近 80kV/mm(Chyung,1974)。这样的绝缘特性来自于云母片的连续互锁形式。然而,由于云母的基面非常近似于氧离子的六方密堆积排列,像氢和氦这样的气体渗透率也非常低,这对在高真空中应用是重要的。断裂韧性的增加也由积木结构引起,已经得到断裂韧性高达 2.2MPa · $m^{1/2}$的材料。为了获得积木结构,个别的氟云母晶相必须生长成一种高长径比的形式。这可通过降低残余玻璃介质的粘度得到,例如,添加 B_2O_3 或配制 K_2O 不足的成分,钾离子松弛地连接着云母结构中四面体—八面体—四面体层,这可阻止颗粒在 c 轴上的生长。

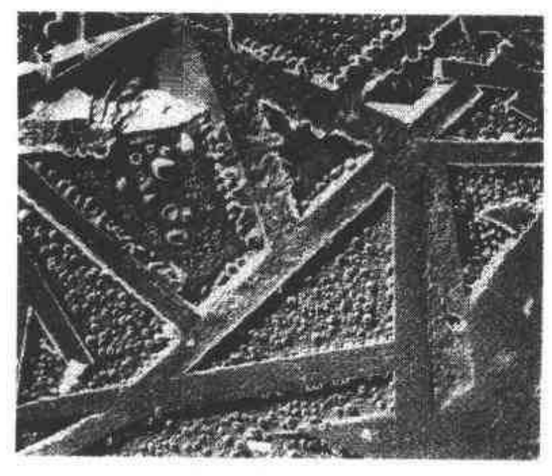


图 5-7 可切削氟云母微晶玻璃的积木结构。可看到相分离的残余硼硅酸盐玻璃和硅质液滴与云母片的亲和力

5.4.6 针状互锁结构

• p. 292 •

具有互锁的棒状或类叶状链形显微结构硅酸盐晶体的微晶玻璃有着最高的强度和断裂韧性(Beall,1989)。图 5-8 是以钾氟碱锰闪石为主的闪石微晶玻璃的显微结构。显微结构具有类似于晶须补强陶瓷的随机排列棒晶的特征。研磨后测得这种材料的弯曲强度高达 150MPa,用短棒法测得的断裂韧性为 3.2±0.2MPa$m^{1/2}$(Beall,1991)。氟碱锰闪石在相当高的温度下从亚稳的透辉石、云母和玻璃的混合物中长出。对于以其它链状硅酸盐氟硅碱钙石为主相的、晶化度更高的单相微晶

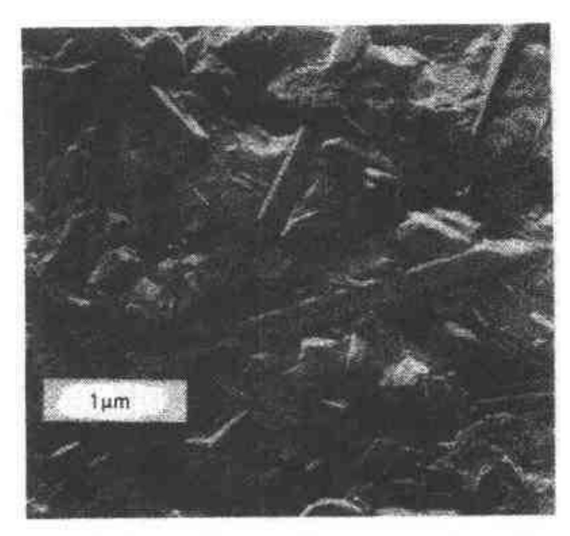


图 5-8 钾氟碱锰闪石的断口形貌(r.e.m),具有棒晶补强增韧的效果

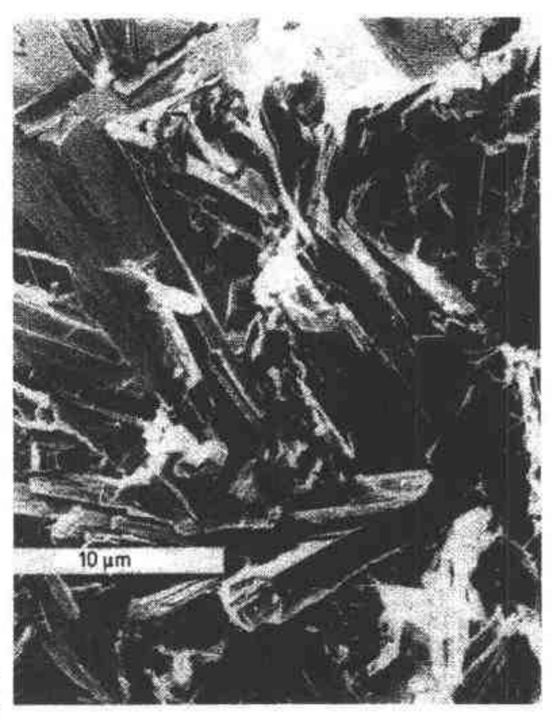


图 5-9 氟硅碱钙石微晶玻璃的断口形貌(r.e.m)。可看到互锁片晶和劈裂效果

玻璃甚至可得到更佳的力学性能,见图 5-9。图中可观察到裂纹扩展。它可通过裂纹分支和弯曲吸收能量,硅碱钙石微晶玻璃的韧性可达 5.0MPa・$m^{1/2}$,研磨后的弯曲强度接近于 300MPa。在温度由室温升至 600℃时,其断裂韧性从 5.0MPa・$m^{1/2}$降低到 2.0MPa・$m^{1/2}$(Beall et al,1986),这可归因于各向异性的热膨胀应力产生的微裂纹的影响,它被认为是韧性的来源。硅碱钙石在链方向上的热度膨胀系数在 0－700℃之间是 82×10^{-7}/℃,垂直于链方向,在同样的温度范围内,a 轴和 c 轴的热膨胀系数分别为 159×10^{-7}/℃和 248×10^{-7}/℃,因此,在硅碱钙石微晶玻璃冷却时,沿晶界产生相当大的应力。



图 5-10 铯榴石-莫来石微晶玻璃的"孤岛"显微结构示出铯榴石区(严重侵蚀)与莫来石区的互锁及玻璃相(在 1600℃下晶化 1h)

5.4.7 孤岛结构

・p.293・

当平衡相沿着各种亚稳相的晶界形成时,便产生了典型的孤岛显微结构。例如,从存在有莫来石和玻璃的部分晶化的铝硅酸铯微晶玻璃中产生铯榴石晶相就是这种结构。从图 5-10 可观察到,莫来石和玻璃混合残留物被铯榴石基体所封闭。由于铯榴石是最难熔的晶相之一,其熔点超过 1900℃,基体严重限制了高温粘滞变形,在 1430℃下粘度为 10^{11}Ns・m^{-2},比气凝氧化硅高出约 350℃。

堇青石微晶玻璃也是一个具有这种显微结构的例子，当温度超过1100℃时，堇青石通过消耗α-石英、蓝宝石($Mg_4Al_{10}Si_2O_{23}$)和二钛酸镁形成，在含有过量氧化硅的组成中，方石英和金红石形成了由堇青石包围的“岛”。残余玻璃被孤立于晶界的结点处，形成具有良好强度和断裂韧性的互锁结构。

5.4.8 片状孪晶

· p. 294 ·

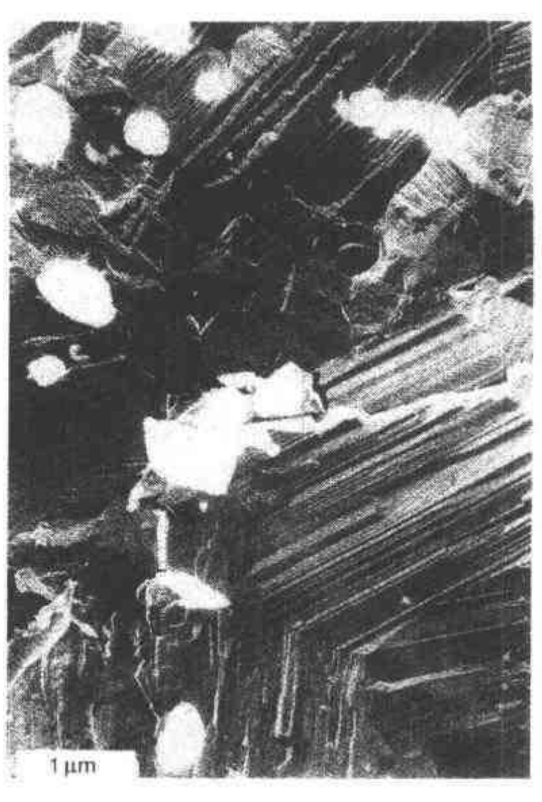


图5-11 顽辉石-锆英石微晶玻璃的断口形貌(r.e.m)示出了顽辉石颗粒互锁孪晶和球状锆英石。可注意到劈裂断面的撕裂台阶和孪晶

几种重要的微晶玻璃晶相在冷却过程中都有结构的转变，这可导致细的聚合孪晶，产生一种能够提高材料断裂韧性的片状显微结构，如顽辉石、钙长石和白榴石。顽辉石具有最高的断裂韧性值，平均为～5MPa · $m^{1/2}$ (Beall,1991)。图5-11描述了典型的顽辉石-锆英石微晶玻璃的显微结构，顽辉石颗粒高度的孪晶化，由斜顽辉石和原顽辉石的混合物组成。顽辉石开始形成原顽辉石，但当冷却到温度低于1000℃时，发生马氏体相变转变为斜顽辉石的形态，原顽辉石在被急冷后，它的热膨胀系数和应力/应变行为都产生滞后现象。不同寻常的断裂韧性是由其片状显微结构所致，它可以使裂纹偏转吸收能量，并使顽辉石有很高的弹性模量，右下角的孪晶横断解理面也可起到吸收断裂能的作用。

5.5 参考文献

Aitken, B. G. (1989), *15th Int. Cong. Glass 3a*, 96–101.

Beall, G. H. (1971), U.S. Pat. No. 3573939.

Beall, G. H. (1986), *Advances in Ceramics 18*, 157–173.

Beall, G. H. (1989), *Rev. Solid State Sci. 3*, 333–354.

Beall, G. H. (1991), *J. Non-Crystalline Solids 129*, 163–173.

Beall, G. H., Duke, D. A. (1969), *J. Mat. Sci. 4*, 340–352.

Beall, G. H., Rittler, H. L. (1982), *Advances in Ceramics 4*, 301–312.

Beall, G. H., Chyung, K., Stewart, R. L., Donaldson, K. Y., Lee, H. L., Baskaran, S., Hasselman, D. P. H. (1986), *J. Mat. Sci. 21*, 2365–2372.

Berezhnoi, A. I. (1970), *Glass-Ceramics and Photo-Sitalls*. New York: Plenum.

Chyung, C. K. (1969), *J. Am. Ceram. Soc. 52*, 242–245.

Chyung, C. K., Beall, G. H., Grossman, D. G. (1974), *10th Int. Cong. Glass 14*, 33–40.

Conrad, M. A. (1972), *J. Mat. Sci. 7*, 527.

Duke, D. A., MacDowell, J. F., Karstetter, B. R. (1967), *J. Am. Ceram. Soc. 50*, 67–74.

Grossman, D. G. (1972), *J. Am. Ceram. Soc. 55*, 446–449.

Headley, T. J., Lochman, R. E. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, 620–625.

Herczog, A. (1964), *J. Am. Ceram. Soc. 47*, 107–115.

Ito, S., Kokubo, T., Tashiro, M. (1978), *J. Mat. Sci. 13*, 930–938.

Jackson, K. A. (1967), *Prog. Solid State Chem. 4*, 53–80.

James, P. F. (1982), *Adv. Ceram. 4*, 1–29.

Lee, W. E., Heuer, A. H. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 349–360.

MacDowell, J. F. (1965), *Proc. Brit. Ceram. Soc. 3*, 229–240.

MacDowell, J. F. (1989), *15th Int. Cong. Glass 3a*, 90–95.

MacDowell, J. F., Beall, G. H. (1969), *J. Am. Ceram. Soc. 52*, 17–25.

Maier, V., Müller, G. (1989), *J. Am. Ceram. Soc., 70*, C-176–178.

McMillan, P. W. (1979), *Glass-Ceramics*, 2nd. ed. London: Academic Press.

Ostertag, W., Fisher, G. R., Williams, J. P. (1968), *J. Ceram. Soc. 51 (11)*, 651.

Raj, R., Chyung, K. (1981), *Acta Met. 29*, 159.

Stookey, S. D. (1954), *Ind. Eng. Chem. 46*, 174–176.

Stookey, S. D. (1959), *Ind. Eng. Chem. 51*, 805–808.

Stookey, S. D. (1960), *U.S. Patent No. 2920971*.

Stookey, S. D. (1985), *Journey to the Center of the Crystal Ball*. Westerville, Columbus, OH: Am. Ceram. Soc.

Strnad, Z. (1986), *Glass-Ceramic Materials*. Amsterdam: Elsevier.

Vogel, W., Höland, W. (1989), *15th Int. Cong. Glass 3a*, 102–107.

Weeding, T. L., de Jong, B. H. W. S., Veeman, W. S., Aitken, B. G. (1985), *Nature 318*, 352–353.

一般阅读资料

Berezhnoi, A. I. (1970), *Glass-Ceramics and Photo-Sitalls*. New York: Plenum.

Lewis, M. H. (1989), *Glasses and Glass-Ceramics*. London: Chapman and Hall.

McMillan, P. W. (1979), *Glass-Ceramics*. London: Academic Press.

Stookey, S. D. (1985), *Journey to the Center of the Crystal Ball*. Westerville, Columbus, OH: Am. Ceram. Soc.

Strnad, Z. (1986), *Glass-Ceramic Materials*. Amsterdam: Elsevier.

6 陶瓷中的扩散

Alan Atkinson
Materials Chemistry Departments, AEA Technology, Oxford, U. K.
(施鹰译　郭景坤校)

目录

符号与缩语表

符号	含义
a,b,c	晶格参数
A	常数
a_0	晶格参数
a_x	组分 X 的化学活度
[A]	组分 A 的摩尔分数
b	氧化物中氧元素与金属元素之比
b	位错伯格斯矢量大小
B_i	i 颗粒的迁移率
C_i	单位体积内 i 颗粒的数量
d	位错直径
D_c	空位-溶质缔合体的扩散系数
D_d	位错高扩散区域的扩散系数
D_i	i 颗粒的部分扩散系数
D_l	由通过体晶格的物质传输引起的扩散系数
D_{gb}	晶界区域的扩散系数
$D_{def,V}$	缺陷、空位的扩散系数
D_{eff}	有效扩散系数
D_{creep}	由蠕变速率引起的扩散系数
$\tilde{D}$	化学扩散或互扩散系数
D^*	示踪扩散系数
e	单位电量
E	宏观电场强度

f　相关系数

f_M, f_o　金属、氧示踪物的相关系数

g　晶粒尺寸

g_f, g_m　缺陷形成或运动的吉布斯自由能

ΔG^0　标准吉布斯自由能

h_A　缺陷缔合的热焓

h_f, h_m　单缺陷形成或运动的热焓

J_i　i 颗粒的流量密度

k_B　玻尔兹曼常量

k_p　抛物线速率常数

K　平衡常数

ΔK　同位素效应下的配分动力学能量

l　短程间距

L_q, X_q　热传导过程的 L, X

L_{ik}　k 颗粒受到作用时所导致的 i 颗粒流量的传输系数

n　缺陷浓度对组分活性影响的次方数

P　复杂氧化物中的缺陷分数

P　应力

Q　活化能

r　跳跃距离

R　离子半径

R　气体常数

s　晶界、位错及表面上某一组分的偏析系数

s　熵

s_f, s_m　单缺陷形成或运动的熵

t　时间

T　绝对温度

T_m　熔化温度

u　内能

V_m　分子体积

$V_{M,O}$　处于金属、氧化物位置上的空穴

$[V]$　空位的摩尔分数

w　缺陷和原子间的交换速率

x　空间坐标

x　化学计量比偏差

X　反应层厚度

X_k　作用于 k 颗粒的热力学驱动力

Y　杨氏模量

Z_i	伴随 i 组分移动时移动的电荷数
α_m	Madelung 常数
γ	活度系数
Γ	跳跃频率、
δ	化学计量比偏差
δ	晶界宽度
ϵ	相对介电常数
ϵ_0	绝对空间介电常数
$\dot{\epsilon}$	稳态蠕变速率
η_i	i 组分的电化学势
θ	晶界取向角
μ_i	i 组分的化学势
ν	振动频率
ϕ	电势和短程空位的分数
b. c. c.	体心立方
EPMA	电子探针显微分析
f. c. c.	面心立方
MO	金属氧化物
SIMS	二次离子质谱

• p. 299 •

6.1 引 言

陶瓷中的物质传输对于它们的制备、性能以及长期稳定性具有非常重要的意义。在制备过程中，物质传输控制着烧结、固相反应及晶粒长大的速率。用作快离子导体、扩散障碍物和抗蠕变工程部件的陶瓷材料的性能强烈地依赖于它们的物质传输特性。而陶瓷部件抵抗化学反应、辐照损伤等破坏的时间也由扩散过程决定。

在这一章中，我们将对陶瓷中的扩散现象及扩散对其性能的影响进行讨论。从科学研究的角度来讲，以往大多数有关扩散的研究着眼于弄清在原子尺度上扩散过程是如何进行的，从而能够预测新材料的物质传输特性。从技术角度上来讲，物质传输研究着眼于为材料性质的唯象化描述提供数字化信息。这两方面在本章中均有涉及，两者之间的关系如下所述：

首先，我们对不同类型的陶瓷晶格中的点缺陷特性进行考察，由此获得唯象学和原子尺度上扩散的理论框架。在探讨用于扩散研究的实验技术和计算手段之后，将给出不同类型陶瓷材料具有代表性的扩散数据；同时对于各种广义显微结构缺陷(位错、晶界、表面)对物质传输的影响进行研究。最后，将给出扩散在实际应用中的例子。

为了广泛地对本章节涉及到的有关内容进行讨论，读者可参考 Adda 和 Philibert (1966)，Kofstad(1972)，Schmalzried(1981)和 Philibert(1985)的有关著述。

6.2 陶瓷的点缺陷

6.2.1 陶瓷的分类

在陶瓷材料中包含了晶态和非晶态物质中所有的结合键类型。在碱金属卤化物中存在的离子键同样存在于碱土金属卤化物(如 SrF_2)、碱金属氧化物(如 Li_2O)和碱土金属氧化物(如 MgO)中。这些材料具有很小的电导率(宽的能带间隙)，化学计量比准确。在元素半导体中存在的共价键是轻元素化合物中的主要结合键形式(如 SiC，Si_3N_4，B_4C_3，AlN，BN)。这些化合物均为半导体或绝缘体。面大多数氧化物陶瓷的化学键结合类型处于这两个极端之间，两者的特性兼而有之。它们可以是半导体(如 TiO_2)、离子导体(如 Ca 稳定 ZrO_2)或混合型导体(如 $LiCoO_2$)。对于具有固定化合价元素的氧化物(如 Al_2O_3)，其化学计量比基本确定，而变价元素(如过渡金属)氧化物则表现出与化学计量比之间较大的偏差。在较重元素的氮化物和碳化物中发现了金属导电性和明显的化学计量比偏差。

以上这些差别同晶体结构一起在讨论单一陶瓷化合物的物质传输时非常重要。

• p. 300 •

6.2.2 点缺陷

扩散过程的原子描述内容(6.3.4 节)包括空位和填隙原子的点缺陷的浓度和迁移率。在上一节中我们看到，陶瓷材料的分类与其化学键、化学组成及电性能的变化有关，面所有这些最终都与其点缺陷特征密切相关。为了搞清陶瓷中的这些规律，在点缺陷体系的

实际讨论中引入带电粒子(电子 e,空穴 h)的概念,并对缺陷进行离子性描述是非常有效的。这一方法是由 Lidiard(1957)和 Kröger(1964)提出并应用于离子晶体,Kofstad(1972)将其应用于氧化物陶瓷。这一方法的出发点是按照化学反应规律来考虑点缺陷之间、带电缺陷之间以及晶体与其周围环境之间的反应。于是,"质量作用定律"就可以被用来推导平衡条件下各种缺陷浓度间的关系及缺陷反应的自由能变化。

例如,金属氧化物 MO 中一对空位(Schottky 缺陷)的形成过程可以表示为

$$\text{null} = V_M'' + V_O^{\cdot\cdot} \tag{6-1}$$

式中,"null"为完整晶格。该式采用了 Kröger-Vink 符号来表示缺陷。其中 V 表示空位,下标(M 或 O)表明空位是处于金属原子还是氧原子的位置上。上标显示缺陷的有效电荷数(与完整晶格相比),符号"′"表示负电荷(失去正离子),符号"·"表示正电荷(失去负离子),上标"×"表示缺陷呈电中性。

在该点缺陷生成的反应中,反应的自由能变化即为缺陷的生成自由能 g_f。由于该反应必须维持晶体的电中性和化学计量比,故缺陷不是以单一状态生成,而总是以晶格点缺陷的结合态或点缺陷与电子携带者的混合体方式出现。缺陷形成反应的平衡常数 K 与缺陷生成自由能 g_f 之间有如下关系:

$$g_f = h_f - Ts_f = -k_B T\ln K \tag{6-2}$$

作为化学平衡考虑,K 可以用参加反应缺陷的活度来表示。在缺陷浓度较低的范围内,活度等于分子分数。这一近似能够成立的分子分数上限值为 10^{-4}。不过,在更高的浓度值条件下(如至 10^{-2}),也经常采用这一近似。这一低浓度条件下的近似已成功地描述了由点缺陷生成的复杂缺陷或缺陷缔合体的过程。如一个带电缺陷被具有相反电荷的晶格缺陷所捕获就是一个普通的例子

$$V_M'' + h^{\cdot} = V_M' \tag{6-3}$$

当复杂缺陷之间为紧密结合且在大多数时间内作为一个整体起作用时,这一近似处理具有很好的效果。

处理缺陷间反应的另一种补充方法是利用活度系数 γ,这一方法与在水溶液中相类似。对于低浓度条件下的带电缺陷,可以采用 Debye-Huckel 的电屏蔽理论。Wagner(1975)通过这一方法得到在 1000℃条件下,当 $\delta=10^{-3}$时 $Cu_{2-\delta}O$ 中的 V_{Cu}'和 $h^{\cdot}$缺陷的活度系数约为 0.5。由于 Debye-Huckel 理论假定体系是一个连续统一体,因而在相当一部分缺陷处于最近邻晶格位置时采用这一方法是不合适的。为了处理这一类问题,人们发展了新的理论手段(Allnatt 和 Loftus,1973;Murch,1980),但仍不便于解释所得的实验数据。

在离子键为主的陶瓷体系中,主要缺陷反应产生 Schottky 缺陷[式(6-1)]和 Frenkel 缺陷,在这一过程中化学计量比保持稳定(仍以两元氧化物 MO 为例)

$$M_M^{\times} = V_M'' + M_i^{\cdot\cdot} \tag{6-4a}$$

$$O_O^{\times} = V_O^{\cdot\cdot} + O_i'' \tag{6-4b}$$

Schottky 点缺陷和 Frenkel 点缺陷能够在外表面和内部晶格扰动区域如位错、晶界等处产生和消亡。

在绝缘体和半导体材料中,载流子可以被激活而越过能级间隙($\text{null}=h^{\cdot}+e'$)。

对于含有变价元素的陶瓷(如过渡金属氧化物),它们与外界环境间发生的氧化还原反应占主导地位。对氧化物 MO 而言,它与氧气间将有如下反应:

$$\frac{1}{2}O_2 = V_M'' + O_O^x + 2h^{\cdot} \quad (氧化)(6\text{-}5a)$$

$$MO = M_i^{\cdot\cdot} + 2e' + \frac{1}{2}O_2 \quad (还原)(6\text{-}5b)$$

氧化反应产生 p 型半导体，而还原反应产生 n 型半导体。由于这些反应牵涉到气相，故只能发生在材料的外表面。

在满足电中性条件的前提下，将质量作用定律应用于缺陷反应可以得到在氧化还原反应中缺陷浓度与氧活度（等于氧分压）a_{O_2}的次方成正比

$$[缺陷] \propto a_{O_2}^n \quad (6\text{-}6)$$

当将"摩尔分数"这一概念应用于固体化合物时，应保持其概念上的前后一致。例如，氧化铝中的铝空位浓度应表示为理想状态下的铝原子晶格数或 Al_2O_3 分子数的分数，所要求的条件是缺陷生成反应的自由能与缺陷数目相对应。

n 为缺陷类型的特征指数，所以能通过测定与氧活度有关的特性如扩散来确定相关缺陷的类型，至少可将其范围大大缩小。例如，如果式(6-5a)为发生的主要反应，那么

$$K_{ox} = \frac{[V_M''][h^{\cdot}]^2}{a_{O_2}^{1/2}} \quad (6\text{-}7)$$

根据电中性要求 $2[V_M'']=[h^{\cdot}]$，可得到

$$[V_M''] \propto a_{O_2}^{1/6} \text{ 和 } [h^{\cdot}] \propto a_{O_2}^{1/6}$$

• p. 302 •

因此在该氧化物中化学计量比偏差、金属元素扩散（空位机理）及电导率都具有 $n=$

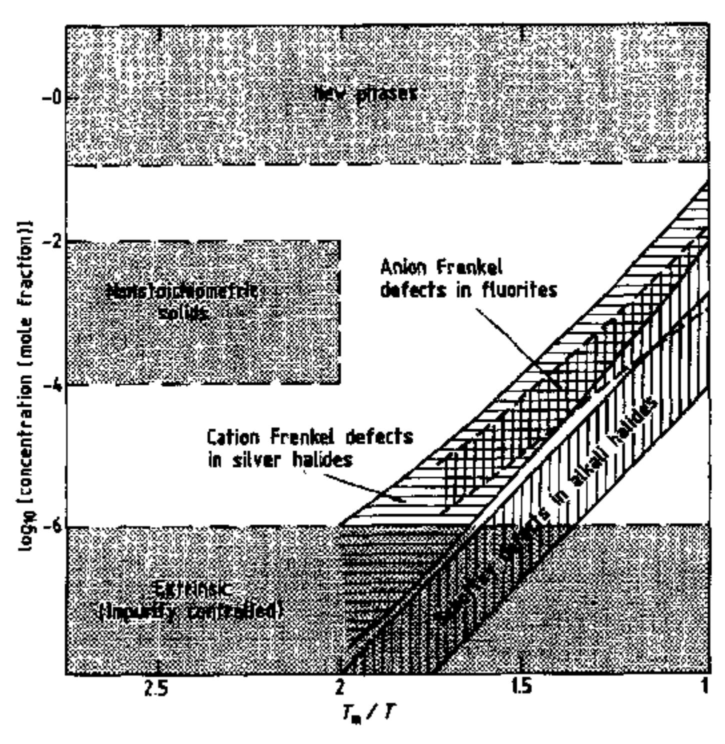


图 6-1 不同温度离子晶体热平衡状态下点缺陷的典型浓度值（根据 Stoneham，1985）

1/6 的特征指数。事实上,经常发现对于不同的性质,其 n 值有微小的差别,这是与缺陷的非理想状态有关的一种表现。为了与实验数据相符合,在一些情况下,点缺陷的模型会变得复杂起来,且吻合的方式不只一种。因此,在文献中出现描述这些模型的热力学参数时,必须搞清这些模型产生的先决条件(如假定在实际上不可能达到条件下的理想固溶体)。

当陶瓷中掺杂了溶质(杂质)后,其掺杂反应可用同样的符号来表示。当溶质原子同主体原子间的化合价不同时(如二价氧化物 AO 中掺杂三价溶质原子 B),将会出现下列一般情况:

$$B_2O_3 \xrightarrow{(AO)} 2B_A^{\cdot} + 3O_O^{\times} + V_A'' \qquad (6\text{-}8)$$

总的说来,缺陷的浓度取决于它的生成熵(s_f)和生成焓(h_f)。缺陷的生成反应和缺陷间的反应均可看成具有平衡常数的化学反应。在满足缺陷反应被当作生成复杂缺陷复合体这一条件时,缺陷的化学活度通常可较好地用它的摩尔分数来近似。在处理高浓度缺陷的情况时,可采用更复杂的方法。图 6-1 给出了不同类型离子晶体中缺陷的典型浓度值。

6.3 扩散理论

6.3.1 扩散唯象学

• p. 303 •

确切地说,固体中的扩散不是一直向前的,读者可参考本丛书第 5 卷第 2 章(Murch),以及 Schmalzried(1981)、Adda 和 Philibert(1966)、Philibert(1985)的论著。扩散的显著特征将在本节和其它相关章节中概括。

物质传输现象的基本公式是 i 颗粒的 Fick 等式

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \qquad (6\text{-}9)$$

其中 J_i 为 i 颗粒的流量密度,C_i 为单位体积的颗粒数,x 为空间坐标。D_i 被称为 i 颗粒的部分或本征扩散系数。一般说来,固体中颗粒间的反应以化学方式进行。颗粒的移动不是独立进行的(当一个空位移动时,一个原子相应地反方向移动)。于是 D_i 便成为所谓"化学扩散系数"的变体之一。由于固态扩散中可能包括有整个晶格的移动(如 Kirkendall 效应),因此有必要首先明确定义流量、扩散系数等概念的参照系(Schmalzried,1981)。固体本身的晶格平面是经常被采用的参照系统,这一方法在陶瓷中往往是方便的,因为一种组分的迁移率可以忽略不计(如紧密堆积状态的氧化物中阳离子的互扩散,该体系中阴离子的迁移率远远小于阳离子)。

鉴于至少在原理上测量有关粒子的浓度和流量是可能的,所以局部扩散系数在实验上是可以测定的,在 Crank(1975)、Carslaw 和 Jaeger(1959)的论著中可找到从实验中得到的具有各种边界条件和初始条件的扩散系数。

6.3.2 热力学驱动力

Fick 定律仅仅描述了由于浓度差异所引起的物质传输过程,而这只是众多驱动力所引起的物质传输的一种形式。产生驱动力的因素包括电场、磁场、化学反应、温度梯度等

等。一般说来，任何一种热力学量的梯度均可产生物质输运的驱动力，其结果将使这一梯度和整个系统的自由能降低。但是由于此时除了物质传输外，还有电荷和热量的传输，使这一过程的描述变得更加复杂。具有更加普适意义的唯象学方法将被用来处理离子电导、互扩散、固态反应和温度梯度中原子的再分布。

在一个具有 k 个组分的体系中，第 i 个组分的传输一般可表达为

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k + L_{iq} X_q \tag{6-10}$$

式中，L 为传输系数，X 为驱动力。X_q 和 L_{iq} 是与热传导相对应的驱动力和传输系数。Howard 和 Lidiard(1964)给出了这一方法的详细论述，Murch 在本丛书第 5 卷第 2 章中进行了总结。对于陶瓷中的扩散，完全可以忽略交叉系数(即 $L_{ik}=0, i\neq k$)而仅仅考虑电化学驱动力

$$X_i = -\operatorname{grad}\mu_i + z_i eE \tag{6-11}$$

在上式中，E 为宏观电场强度，e 为单位电量，z_i 为伴随 i 组分移动时移动的电荷数。对于一个理想体系，化学势 μ 由下式给出：

$$\mu_i = k_B T \ln[i] \tag{6-12}$$

• p. 304 •

由于 $E=-\operatorname{grad}\phi$，所以电场驱动力和化学驱动力二者可以结合成电化学势

$$\eta_i = \mu_i + z_i e\phi \tag{6-13}$$

输运系数 L_{ik} 可被看成是实验上可测得的数据。采用这一数据能够完全描述在一般驱动力作用下的物质传输而与所忽略的其它颗粒流量之间没有任何联系(Howard 和 Lidiard,1964)。在一些简单场合，这一系数可用测得的扩散系数或电导率来表示(Wagner,1975)。通常可以完全忽略交叉项(认为 $i\neq k$ 时 $L_{ik}=0$)，于是有

$$J_i \simeq -B_i C_i \frac{\partial \eta_i}{\partial x} \tag{6-14}$$

式中，B_i 为淌度(i 颗粒的迁移速率)。这与忽略扩散中的相关效应(见 6.3.5.1 节)，用相对简单的办法在化学梯度和电场的共同作用下分析输运过程是等同的。但应当注意的是，要想保证考虑到所有的相关电场和物质输运过程，就必须应用传输系数和热力学驱动力来讨论这一过程。如果交叉系数被忽略，淌度同部分(本征)扩散系数的关系为

$$D_i \simeq k_B T B_i \left\{1 + \frac{\mathrm{d}\ln\gamma_i + \mathrm{d}\ln V_m}{\mathrm{d}\ln C_i}\right\} \tag{6-15}$$

式中，γ 和 V_m 为活度系数和分子体积，大括号中的项被称作“热力学因子”。对示踪扩散采用同样的方法，忽略交叉系数，可以得到 $D_i^* \approx k_B T B_i$。

6.3.3 无规则运动扩散

在固体中原子合理地占据着精确设定的位置。物质传输是通过原子在这些位置上的变化来实现的，其中发生变化的时间远远小于原子在某一特定位置的驻留时间，故扩散可以被看成是原子在空间分布的晶格点间的无规跳跃。如果对某一原子进行标记，其运动即可被跟踪，并与唯象示踪扩散系数有关。

对于一个立方晶系(即扩散是各向同性的)，示踪扩散系数可表示为(Lidiard,1957)

$$D^{*}=\frac{1}{6}f\Gamma r^{2} \tag{6-16}$$

其中Γ是向最近的邻位进行跳跃的频率，r是跳跃距离。系数f被称为修正因子，与以下几个因素有关：改变运动无规则性质的环境，扩散粒子的连续跳跃过程以及先前发生的事件所引起的偏差。这一修正取决于扩散机理的具体细节(LeClaire，1976)，将在下面进行讨论。

在晶格位置间的跳跃需要越过一个能量势垒，所需能量来自于符合几率分布的热激活，遵循 Boltzmann 分布规律。扩散过程可在热激活作用下进行，扩散系数有以下 Arrhenius 形式：

$$D=D_{0}\exp\left(-\frac{Q}{k_{B}T}\right) \tag{6-17}$$

6.3.4 陶瓷中扩散的原子描述

• p. 305 •

在迄今为止的讨论中，我们忽略了扩散粒子(原于或离子)如何从一个晶格点跳跃到另一个晶格点上。在进一步的讨论中有必要对跳跃中的原子过程机制进行研究。图 6-2 给出了这些机制的实例，在本书第 5 卷第 2 章中有详尽的讨论。目前尚未有实验证据来证实固体中的扩散机制为直接互换机制，因此可以断言，固态扩散只有通过晶格点缺陷参与的机制才能完成。目前认为，在陶瓷中大多数扩散过程是通过空位机理或填隙机理来进行的。在这两种情况下，跳跃几率Γ将取决于缺陷附近的跳跃粒子、该粒于试图跳跃的次数(振动频率)和它具有足够越过活化势垒的能量的几率。在面心立方或体心立方结构中，对于空位机理从式(6-16)可得到

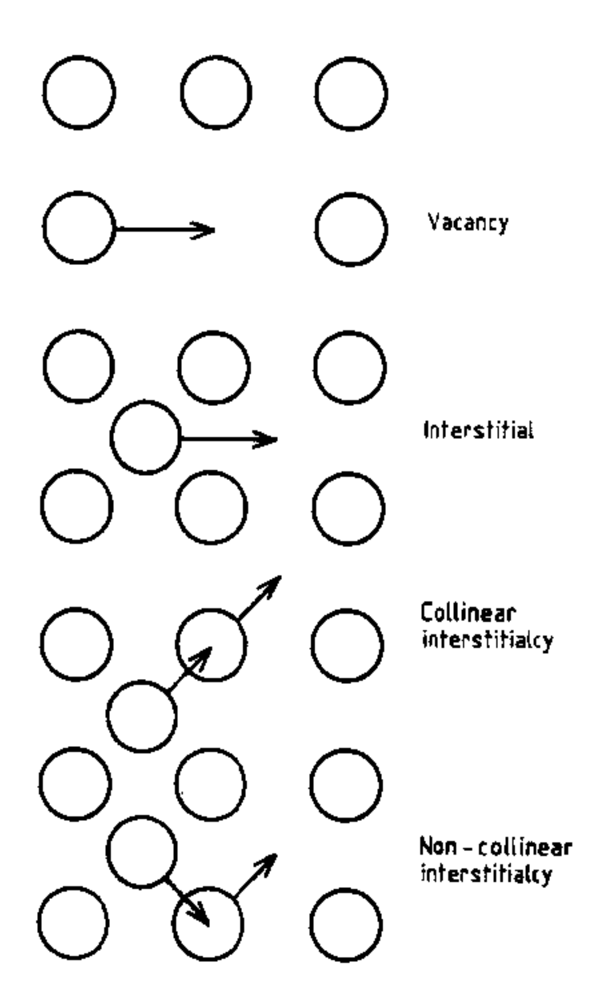


图 6-2 二维"简单立方"晶格中不同扩散机理的示意图

$$D^{*}=a_{0}^{2}w_{0}f[V] \tag{6-18}$$

式中，$[V]$为晶格空位的摩尔分数，a_0为晶格参数，w_0为缺陷和原子间的交换速率并可表示为

$$w_{0}=\nu\exp\left(\frac{s_{m}}{k_{B}}\right)\exp\left(-\frac{h_{m}}{k_{B}T}\right) \tag{6-19}$$

式中，s_m和h_m为单缺陷运动的熵和热焓。

缺陷浓度与其种类密切相关，而且在不同的材料中变化很大。一般说来，缺

陷浓度也受热激活过程控制。对于空位机理有

$$[V] = A\exp\left(\frac{s_f}{k_B}\right)\exp\left(-\frac{h_f}{k_BT}\right) \tag{6-20}$$

式中，s_f 和 h_f 是单缺陷形成的熵和热焓，常数 A 取决于缺陷的类型和它所形成的反应。

6.3.5 扩散的类型

6.3.5.1 示踪自扩散

• p. 306 •

陶瓷中主体示踪原子的扩散应在处于化学平衡的系统中进行研究，这样扩散的唯一驱动力即为在示踪原子(同位素)浓度梯度作用下的示踪原子的混合。示踪原子的跳跃不完全是无规的，这一点由式(6-16)和式(6-18)中的相关系数 f 来修正。f 的值小于 1，且其取值依赖于扩散机理和晶体结构(例如对于面心立方晶体中的空位机理，$f=0.78146$)。本丛书第 5 卷第 2 章中列出了 f 的一些取值。

利用与扩散相关缺陷的扩散系数 D_{def}来表示示踪扩散系数往往是非常有用的，

$$D^* = D_{def}f[\text{defect}] \tag{6-21}$$

由于缺陷浓度通常非常低，故 $D_{def}>>D^*$。

将式(6-18)和式(6-21)进行比较后，对于空位机理可得到，

$$D_V = a_0^2w_0 \tag{6-22}$$

对于仅有很小化学计量比偏差的纯化合物而言，示踪自扩散系数与本征扩散系数之间遵循以下关系：$D_i^*=fD_i$[此时式(6-15)中的热力学因子为 1]。

6.3.5.2 示踪溶质扩散

对于溶质(杂质)示踪扩散，必须考虑实验中出现的两种情况。

当溶质原子仅仅作为浓度很低的扩散示踪物出现时，点缺陷数目将与纯陶瓷中的情况保持一致，但在溶质原子周围的原子跳跃速率将发生改变。对于在面心立方晶格中同时进行溶质扩散和主体扩散的情况，可用一个“五频”模型进行处理(图 6-3)。具有 w_3 频率的跳跃导致溶质原子与空位的分离，而具有 w_4 频率的跳跃则对应于二者的结合。空位和溶质原子之间的结合焓可说明这一结合过程(对于二者之间的吸引过程，h_A 为负值)，在低浓度条件下示踪扩散系数就变为

$$D_2^* = a^2w_2f_2[V]\exp\left(-\frac{h_A}{k_BT}\right) \tag{6-23}$$

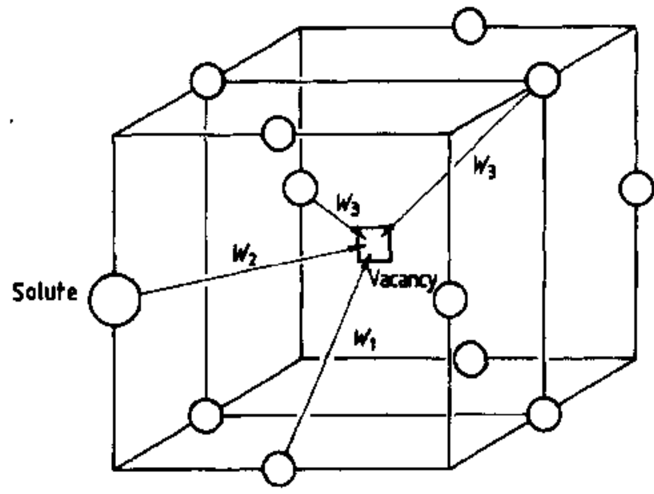


图 6-3 面心立方晶格中溶质原子扩散的“五频模型”。其它的交换频率为 w_0(无溶质原子)和 w_4(w_3 的反过程)。(根据 Howard 和 Lidiard，1964)

其中下标 2 表示溶质原子。此时相关系数 f_2 为图 6-3 跳跃频率的复杂函数。

• p. 307 •

当 $w_2<<w_0$。即空位与主体原子之间的交换速率远远大于同溶质原子的交换时，f_2 的最大值为 1。与此相反，当 $w_2>>w_0$ 时，f_2 趋近于一个很小的值。这时在大多数时间内溶质原子和空位不停地交换它们的位置。(我们假定 $w_1\approx w_3\approx w_0$。)

从式(6-23)中可以看到：稀浓度条件下示踪溶质扩散过程的活化能 Q_2 除了与缺陷浓度和缺陷-溶质交换有关外，还强烈地依赖于 h_2 和 f_2 与温度之间的关系。

当溶质原子作为较高浓度的掺杂物(均匀浓度分布)和较高浓度的示踪物(非均匀分布)时，必须考虑溶质原子对于点缺陷数量的影响。

6.3.5.3 *互扩散*

互扩散过程发生在固溶体中二组分以相反的方向沿其化学势降低的方向发生迁移的过程中。在一金属氧化物中两种置换金属离子间的均化就是一个典型的例子。其简单的过程是：互扩散物种具有相同化合价，而其它组分(如该例中的氧)在表观上是静止的。由于必须满足电中性条件，伴随着带电粒子的移动，将产生内部电场(Nernst 场)，这一过程被称为两极扩散，其电势为扩散电势。在实验室参照系中可用下式定义互扩散：

$$J_A(\text{laboratory}) = -\tilde{D}_{AB}\frac{\partial C_A}{\partial x} = \tilde{D}_{AB}\frac{\partial C_B}{\partial x} = -J_B(\text{laboratory}) \tag{6-24}$$

若陶瓷为离子导体，互扩散原子 A，B 有相同的化合价[如固溶体(A，B)O]，互扩散系数可表示为(1968，Manning)

$$\tilde{D}_{AB} = \frac{D_A^* D_B^*}{[A]D_A^* + [B]D_B^*}\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln[B]}\right) \tag{6-25}$$

式中，γ_B 是固溶体中 B 的活度系数。在(6-25)式所表示的扩散中，迁移率较低的组分起主要作用，被称为 Nernst 型扩散。

当离子导体中互扩散离子具有不同的化合价时，可将式(6-25)推广成为更普遍的形式(Cooper 和 Heasley，1966)

$$\tilde{D}_{AB} = \frac{(z_A^2[A] + z_B^2[B])D_A^* D_B^*}{z_A^2[A]D_A + z_B^2[B]D_B^*}\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln[B]}\right) \tag{6-26}$$

在金属和半导体体系中(或对于中性颗粒)，带电颗粒会重新分布以防止扩散电势的产生。只要在体系中有足够的内部结构单元使点缺陷保持平衡，互扩散系数就可以写成

$$\tilde{D}_{AB} = ([A]D_B^* + [B]D_A^*)\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln[B]}\right) \tag{6-27}$$

在这里，具有较高迁移率的组分控制着扩散的进程，人们称之为 Darken 型互扩散。在金属或半导体陶瓷中，如果没有内部结构单元来容纳点缺陷，将发生扩散粒子间的偶合。与电场中的两极扩散相类似，在体系中保留足够的结构单元，伴随着物流产生，最终扩散将变为 Nernst 型。对于一切体系，在低浓度固溶体条件([B]→0)下，互扩散系数都将趋近于一个与式(6-23)相同的定值。

• p. 308 •

$$\tilde{D}_{AB}([B] \to 0) = D_B^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln [B]}\right) \tag{6-28}$$

当第三组分不能被忽略时，情况将变得更加复杂(Alluatt 和 Lidiard，1987)。氧化锆体系中 Ca 和 Zr 的互扩散是一个典型的例子，此时两种阳离子示踪物扩散速率大大低于氧的扩散速率。

原子过程描述或唯象学描述都可以用来处理互扩散过程，但以前者为准。二价基质中三价溶质原子的扩散过程可看成是陶瓷中互扩散的普通例子。若扩散是以空位机理来完成，那么就可以采用 Lidiard(1957)提出的复合体模型来进行原子过程描述。只有当溶质原子与邻位空位相复合时，溶质原子才能进行扩散(AO 中的 B_2O_3)。此时有 $D_B^* = D_c p$，p 为复合成空位-溶质原子复合体的溶质原子的分数，D_c 为复合体的扩散系数。D_c 可以用图 6-3 中的跳跃频率来表示，于是式(6-28)中的热力学因子就等同于溶质浓度变化所引起的 p 的变化。

6.3.5.4 化学扩散

大多数陶瓷为化合物，因此即便是在无杂质的陶瓷中也存在有组成它的两种组分的化学势梯度。在一氧化物陶瓷体系中，在实验上通常建立分子氧活度梯度。而氧活度梯度通过点缺陷反应产生组分梯度。于是化学自扩散就可以看成是晶体组分同晶格点缺陷之间的互扩散(例如将二块组成相同但化学计量比偏差不同的晶体放在一起)。在实验室参照系统中定义化学扩散系数 $\tilde{D}$，就像在互扩散中定义 $\tilde{D}_{AB}$ 一样。

Wagner(1975)指出了在非化学计量比半导体氧化物 $M_{1+\delta}O_b$ 中，化学扩散系数同迁移组分的示踪扩散系数之间的关系。当金属离子扩散速率远远高于氧扩散时

$$\tilde{D} = \frac{b}{2\delta} \frac{D_M^*}{f} \left(\left| \frac{\partial \ln |\delta|}{\partial \ln a_{O_2}} \right| \right)^{-1} \tag{6-29}$$

化学扩散的过程由化学梯度条件下的离子迁移和电子迁移二者所组成，具有二极特性。这一过程是由具有最低扩散系数的多数离子缺陷或电子缺陷来控制的。在半导体氧化物体系中，离子缺陷将起主要作用。如果这一缺陷是金属离子空位，那么式(6-29)可写成

$$\tilde{D} = \frac{D_M^* b}{2|n|[V_M]f} = \frac{D_V b}{2|n|} \tag{6-30}$$

其中 n 为点缺陷结构的特征指数。

通过这一金属离子空位的例子，可以得到一个基本结论，即化学扩散系数和具有最低扩散系数的多数离子具有同样的特征指数，在本例中与金属离子空位有关(相反的，在离子电导型陶瓷中，化学扩散将由电子携带者的迁移率来控制)。由于通常缺陷扩散系数比示踪扩散系数具有更高的次方数，故一般情况下 $\tilde{D}$ 大于 D^*。

• p. 309 •

6.4 扩散实验

在本书第 5 卷第 2 章中描述了扩散的实验方法，Rothman 在 1990 年有更详细的综

述。在这一节中，我们将着重讨论对于陶瓷材料扩散研究具有重要意义的实验技术的几个有关方面。材料中发生的许多现象是由物质传输过程所决定的，对它们进行研究可获得扩散系数(见6.8节)。但由于在分析过程中与扩散机理有关的假定是不成立的，所以这些"间接"的方法是不可靠的，且无法用独立的手段来加以验证。通过实验测定得到的数据是最可靠的。实验的基本模型是对于一个从一个平面出发的一维扩散，扩散物的浓度是所处位置的函数，可将该方法称为"位置-浓度分布表征法"。

6.4.1 示踪自扩散

在自扩散测量中，需利用主体元素的同位素示踪剂。如果在通常情况下该同位素具有放射性，则不同位置处的浓度通常由分割和计数来测定。当扩散距离较大时，最方便的分割手段是将陶瓷沿平行于扩散源的平面的方向按顺序地进行研磨。在采用细磨抛光的工艺条件下，有可能获得0.5μm的分辨率。对于浅层扩散问题目前已经发展了诸多显微分割技术。最早是应用于金属中的扩散，随后又应用于氧化物。这些技术是在离子剥蚀的基础上发展起来的，离子源为射频等离子体(Atkinson和Taylor，1977)或离子束源(Mundy和Rothman，1983)。被溅射下来物质的固定分数被收集到一块基板上，然后对其进行计数。这两个过程都已实现了自动化，能达到最终分辨率5nm的水平。用放射性示踪物手段测定浓度变化的动态范围可达到这一距离的50—60倍。即使扩散体为溶质，在许多情况下，示踪剂也不会明显地掺杂到氧化物中去。

然而对于许多陶瓷而言没有简便的放射性示踪剂，如对O，N，Al，Si而言就是这样。有时也会有稳定的同位素如^{17}O和^{18}O。在早期采用这些同位素的实验中，测得了粉末样品中这些同位素与^{16}O的总交换量与时间的关系。随后发展了适用于^{18}O的位置-浓度分布表征法，其实验手段依赖于核反应分析(Amsel等，1971)或二次离子质谱SIMS(Kilmer等，1984)。目前人们已经认识到位置-浓度分布表征法比总交换量法可靠。可利用的稳定同位素浓度的动态范围是由这些同位素在自然界中的背景含量所决定的，这个含量低于放射性同位素的含量。

· p. 310 ·

在有关文献中(Crank，1975，Adda和Philibert，1966)可以找到不同条件下一维扩散方程的解。扩散源包括有限薄扩散源、有限厚扩散源以及恒表面浓度扩散源。在许多实际场合中，由于所假定的理论边界条件不能被满足，会发生与理想行为之间极大的偏差。在与气相作用的氧扩散中常常有这样的现象。考虑到由蒸发引起的物质损失，由凝聚引起的物质增加以及在源平面处较低的同位素交换速率，有关的扩散基本解往往要进行修正(Routbort和Rothman，1985)。

6.4.2 溶质扩散、互扩散和化学扩散

在溶质(杂质)扩散的研究中，在保证其浓度很低的情况下可以采用放射性示踪物，也可以采用实际化学组分。对于前者，在示踪物自扩散讨论中得到的结论均适用。当溶质原子没有被标记时，对于较深的穿透距离采用电子探针分析(EPMA)较方便，而对于浅的距离可采用SIMS。如果溶质浓度非常大以至于其扩散系数依赖于浓度时[如式(6-25)所预料]，可采用Boltznann-Matano方法从浓度分布中得到互扩散系数(见第5卷第2章)。

通过测量某一组分表观热力学活度(如氧化物中的氧活度)的突变所引起的宏观性能改变,可以对化学扩散系数 $\tilde{D}$ 进行测量。电导率或质量(即化学计量比偏差)是人们经常采用的参数(例如 Fahri 和 Petor-Ervas,1978)。近年来利用库仑计测量氧化物的质量变得普遍起来。在这项技术中,固态电解质离子导体被用来同时控制热力学活度和测量样品的氧吸收(Millot 和 de Mierry,1985)。

6.4.3 扩散机理的判定

从缺陷生成反应的本质(见 6.2.2 节)可以看到:当有氧化还原反应参与时,点缺陷的浓度及扩散系数应与陶瓷组分的热力学活性之间存在一个简单的幂指数关系,这一点应用在判别氧化物中与扩散有关的缺陷的属性时尤为成功。采用这一方法通常有可能判别扩散缺陷是空位还是填隙原子。在合适的场合下凭借出色的实验手段还能够确定缺陷的有效电荷。一般需要补充有关随组分活性变化而发生的电导率和非化学计量比变化的数据,特别是在考虑由少数缺陷引起的扩散。

有关修正效应的讨论说明修正因子 f 有可能被用来表征扩散机理。虽然 f 值无法被直接测得,但对于 f 值的估计在许多场合下能大大限制扩散机理的种类。

在实验上一个估计 f 的办法就是同时测定 D^*,$\tilde{D}$ 和式(6-30)中的非化学计量比。遗憾的是,同时测定扩散系数的误差太大以至于无法得到有用的 f 值。第二种方法就是比较同一元素两种同位素(α 和 β)的扩散系数。对于单原子跳跃机理,这就是所谓的"同位素效应"(第 5 卷第 2 章)。

$$f\Delta K = \left(\frac{D_\alpha}{D_\beta} - 1\right)\left[\left(\frac{M_\beta}{M_\alpha}\right)^{1/2} - 1\right]^{-1} \tag{6-31}$$

· p. 311 ·

式中,M_α 和 M_β 是同位素的原子量,ΔK 为同位素效应下的配分的力学能量。ΔK 略小于 1,其值依赖于扩散机理。Le Claire(1976)总结了不同扩散机理所对应的 $f\Delta K$ 值,Peterson 等人(1980)对于过渡金属氧化物扩散的研究就是其应用的一个实例。

6.4.4 实验注意事项和问题

陶瓷材料扩散研究的主要困难来自合适样品的制备,无论对于单晶、致密多晶试样还是互扩散研究的一对连接样品均如此。所以同金属相比较,陶瓷扩散数据的准确性较差,可变性较大(因研究者和样品而异)。故在陶瓷材料的扩散研究中必须对样品进行全面的表征(组分和显微结构)。样品制备的问题主要来自于高温下扩散退火的要求,但此时样品中杂质的蒸发、凝聚以及表面形貌的不稳定等效应会变得显著起来。若在低温条件下进行样品制备以避免这些麻烦,又会遇到其它问题,如表面互换反应将变成主要反应,渗透深度不够以至于无法进行准确测量。

尽管存在这些问题,仍有可能采取一些预防措施来使这些不良影响达到最低。最重要的方法是在扩散退火前建立陶瓷的热力学稳定状态。其主要做法是将退火前的陶瓷置于与扩散退火条件相同的温度、压力和热力学活度(如对氧化物而言的 a_{O_2})平衡条件下进行预退火处理。若已知化学扩散系数,则可以计算出达到完全平衡的时间。但是,在大多数陶瓷中,$\tilde{D} >> D^*$ 采用与扩散退火相同的时间进行预退火处理就足够了。在互扩散实验

• p. 312 •

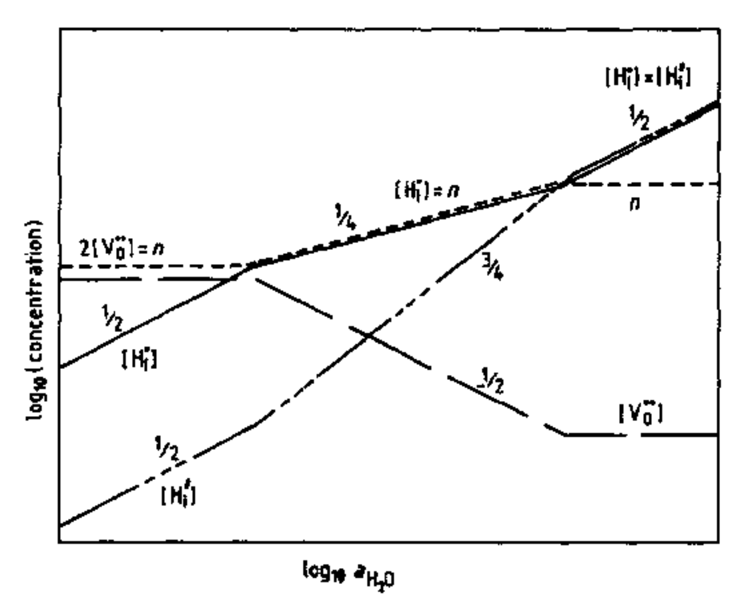


图 6-4　某一缺氧化合物缺陷浓度与水蒸气活度的关系示意图。其中主体缺陷为氧空位和电子。在曲线上标出了电中性条件和特征斜率(根据 Norby,1987)

中,往往需要一个外来表面以“容纳”组分随时间变化面引起的局部缺陷结构,这就将引起互扩散浓度随外界表面位置面发生变化,且产生了与局部平衡态之间的明显偏差。短程扩散(由气相。表面、晶界、位错、气孔和第二相等引起)可在正常状态下进行研究,并可看成是体扩散误差的一个来源。其影响可用一系列技术手段来加以评估。如从样品的侧面或后面将物质移去,采用空间成像技术来观察扩散剂的分布(EPMA,SIMS 成像和自动辐照成像)。在不同时间条件下,进行扩散退火以证实预想的扩散过程同时间的关系。

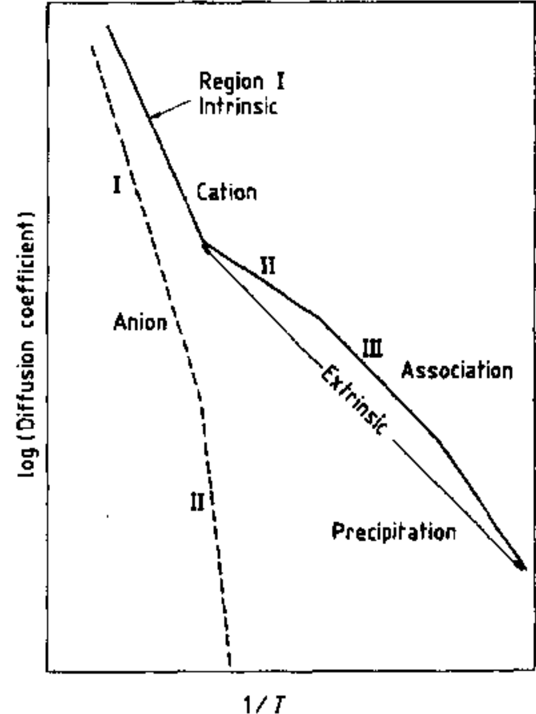


图 6-5　陶瓷中扩散行为的不同区域(罗马数字表示)的 Arrhenius 示意图,其中阳离子的扩散快于阴离子扩散

杂质是陶瓷扩散研究中经常遇到的问题,其原因在于缺陷数目对于杂质的出现非常敏感,特别是由离子键组成的陶瓷中的异价杂质。但水是一个在实验中很少被人们所控制的杂质,现在已查明水在一些氧化物中起着很大的影响。例如,水对无定型二氧化硅中的氧扩散影响很大。Norby(1987)总结了有关氧化物的资料并提出在大多数氧化物中,水的作用与间隙质子 H_i 一样明显。图 6-4 所示为随着水蒸气压力的提高,间隙原子与氧化物中点缺陷数量之间的关系。此处,水蒸气抑制了氧扩散。

• p. 313 •

大多数陶瓷中点缺陷的复杂特性决定了一般情况下在 Arrehenius 参数(D_0 和 Q)与其热力学数量之间(g_f 和 g_m)之间没有简单的关系。图 6-5 给出了在一个阳离子为主要缺陷的陶瓷体系中,阴离子和阳离

子 D^* 的 Arrehenius 关系图的普遍形式。在区域Ⅰ中(温度最高,材料最纯),扩散被称为本征扩散(即纯净化合物的性质),其活化能包括 h_f 和 h_m 的贡献。若陶瓷为非化学计量且实验在一固定组成条件下进行,当阳离子缺陷占多数时,其扩散活化能等于 h_m,但人们很少能得到足够的有关非化学计量比与温度和组分活性之间的关系使这一实验方法得以实现。更普遍的实际情况是:在一固定组分活度条件下,进行不同温度状态的扩散实验(或在同一温度的不同活度条件下进行实验)。因此,大多数情况下,h_f 对 Q 的贡献大小取决于主要缺陷生成反应的特性。

在非本征区域(Ⅰ,Ⅱ和Ⅳ),点缺陷数目受溶质杂质或掺杂物所控制。在区域Ⅱ,人们认为缺陷之间不相互作用,故 Q 与 h_m 相等。由于实际情况中缺陷之间的缔合趋势非常强烈,该区域所处的状态很少出现,往往可以从区域Ⅰ直接到区域Ⅲ,最终缺陷之间互相反应生成了大的缺陷缔合体,最终在区域Ⅳ形成了第二相沉淀物。掺杂被认为是测量主缺陷数量的一种方法,但掺杂本身所引起的效应是相当复杂的。通过观察特定掺杂物对扩散的影响可以得到有关的定性信息,但在非本征区域有关活化能的数据结果是不准确的。

6.5 计算机模拟

原则上,在点缺陷形成自由能和迁移自由能已知的情况下,可以对扩散系数进行预测。对于离子晶体,首先在理论上估计这些能量时只需用连续场近似下的静电能。在碱金属卤化物中形成某一 Schottky 缺陷对的能量为(Lidiard,1957)

$$u_f = \frac{\alpha_M e^2}{4\pi\varepsilon_0 (R_a + R_a)} - \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon}\left(\frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_c}\right)\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \qquad (6\text{-}32)$$

式中,R_a 和 R_c 为阴离子和阳离子半径,ε 是介电常数,α_M 为该晶体结构的 Madelung 常数。式中第一项代表伴随着将离子从晶格位置上移开并置于晶体表面过程中势能的增加,对于 NaCl 来说该能量为 9eV。第二项代表每一个空位的有效电荷所引起的电介质极化所造成的静电能降低。对于 NaCl 为 4.8eV,故 u_f=4.2eV,表明极化能对 u_f 有很大的贡献(u_f 的实验值约为 2.5eV)。另外,两项静电能与离子电荷的平方项成正比,所以高价离子具有高的缺陷生成能量。

• p. 314 •

该点缺陷生成能的简单计算公式忽略了许多重要的因素,如原子间的排斥作用、缺陷附近离子位置的松弛、离子极化(偶极状态)、离子扭曲(四极状态),温度以及缺陷间的反应(当这些因素被考虑后,碱金属卤化物的实验值与模拟值能够很好地吻合)。计算能力的迅速提高使我们能够在对缺陷生成的能量关系和动力学进行计算机模拟时能够考虑这些因素。Harding(1990)对此作了一个详细的综述。目前采用的方法有两种:一种方法将能量看成原子所处位置的函数并将其最小化(有时可称之为“静态晶格”计算);而另一种方法以动态的观点考虑原子(分子动力学)。

6.5.1 能量最低化

在这一方法中整个系统的能量被看成是众多原子位置的函数,这些原子位置处于变化状态中以便于系统达到能量最低的构型。这时的系统能量值对应于在体积固定和绝对

零度条件下的内能计算，与固定压力下的热焓变化相差不多。一个缺陷的动能计算是在假定一个原子的跳跃方向的基础上计算在跳跃过程中的能量，并以此为基础决定马鞍形顶点处的能量。Catlow(1984)和Mackrode(1984)将这些方法广泛地应用于氧化物中。最近又将其应用于陶瓷表面、晶界和位错等场合。

缺陷的形成熵和移动熵可由下式计算(在德拜温度以上)：

$$s = -k_B \ln \sum_n \frac{\nu_n(\text{defective})}{\nu_n(\text{perfect})} \tag{6-33}$$

式中，ν_n 为完整晶体和包含缺陷的晶体的振动频率。上式的适用条件为体积固定，而实际上大多数实验是在固定压力下进行，所以应对式(6-33)进行适当的修正以便与实验相比较。近来利用源于能量最小化得到的原子构型来计算熵已经成为可能。式(6-33)很清楚地表明 s_f 和 s_m 是 k_B 的倍数。

6.5.2 分子动力学

在分子动力学模拟计算中，假定在一个具有周期性边界条件的"范围"中存在固定数量的原子以一定的速度运动，其速度大小遵循一定温度T条件下的热平衡分布。当颗粒与设定的原子间势场发生作用时，具有一定的运动规律。由于大量互相作用粒子的运动的复杂性，与能量最小化方法相比，原子间势能被大大简化，通常不包括极化、扭曲和取向作用。Sangster 和 Dixon(1976)对这类方法有详细的阐述。考虑到模拟计算过程中时间的最小取值应与振动频率具有可比性，一般认为扩散和缺陷的生成是很少发生的，除非在高温、高缺陷浓度及异常快速运动中。故分子动力学模拟计算大多适用于无序程度高的体系及快离子导体中(例如 Gillan，1989)。

只有在计算过程中与实验值进行紧密联系，才能使这两种方法充分发挥它们的作用。将理论值同实验值相互比较和对照对双方均有好处。在判别点缺陷种类及它们的迁移路径时，理论模拟将发挥特别大的作用。但最精确的计算所得的绝对缺陷生成能的误差也将大于0.2eV，不过目前可望获得更高精度的相对能量。通过计算机模拟得到的有关变化规律(如与离子半径之间)可望具有更高的可信度。

• p. 315 •

6.6 陶瓷中扩散的实例

在本节中，将讨论不同类型陶瓷中的扩散现象以阐明前面章节中讨论的扩散原理，并对各种扩散行为有一个了解。这一部分并不是有关数据的汇编，有关扩散数据读者可参考有关的文献和资料(如 Freer，1980)。

6.6.1 耐火氧化物 Al_2O_3 和 MgO

由于氧化铝在商业上的重要性，氧化镁的高离子性以及与碱金属卤化物之间的诸多共性，人们对这两类氧化物已进行了广泛的研究。它们的实验困难在于：由于在纯净化合物中缺陷的生成能很高，故很难对本征区域的扩散行为进行研究。实际测得的扩散数据随样品的改变而不同。

氧化铝中氧的示踪扩散系数相当低(图 6-6),其活化能高达 7.6eV。氧化铝中阳离子的扩散比氧扩散快(在 1500℃下高大约 4 个数量级)。有关缺陷扩散的实验证据不多且有争议。Ando(1981)发现 Al_2O_3 中 Mg 的扩散与[Mg]成正比,并推断氧化铝中 Mg 和 Al 都以填隙原子机制进行扩散。对掺杂 MgO 或 TiO_2 的氧化铝中的氧扩散进行研究后(Reddy 和 Copper,1982)发现:掺杂 Mg 无影响,而 Ti 的掺杂使 D_O^* 降低。这些观察结果与 Al_2O_3 中的 D_{Mg}^* 的变化规律很难统一。从此也可以看到对氧化铝这一非常重要的技术陶瓷的扩散现象的了解情况尚不能令人满意。

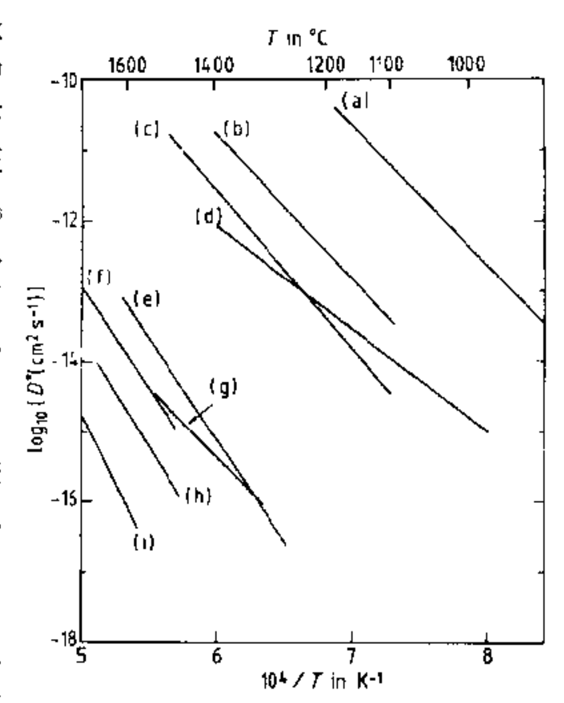


图 6-6 在氧密堆积晶格氧化物中氧的示踪扩散系数。不同研究者所得的 CoO、MgO 和 Al_2O_3 数据之间的差异显示了实验上的困难。(a)在 $P_{CO}/P_{CO_2}=1$ 条件下的 FeO;(b)在 $a_{O_2}=10^{-11}$ 条件下的 MnO;(c)在 $a_{O_2}=0.2$ 条件下的 CoO;(d)CoO;(e)NiO;(f)MgO;(g)MgO;(h)Al_2O_3 及(i)Al_2O_3(根据 Atkinson,1989)

在 MgO 中,Mg 的扩散也大大快于氧扩散。与氧化铝相比较,人们对于其中点缺陷本质的认识要一致得多。Oishi 等(1981)发现掺杂 Li 能加速氧扩散。在此基础上,人们认为氧扩散是由下列反应产生的氧空位来实现的:

$$Li_2O \xrightarrow{MgO} 2Li'_{Mg} + V_O^{\cdot\cdot} + O_O^{\times} \quad (6\text{-}34)$$

• p. 316 •

从 MgO 中 D_{Mg}^* 的研究无法判别其扩散机制,但是采用 Lidiard 缔合体模型可以解释 Cr 在 MgO 中的互扩散和示踪扩散现象(Osenbach 等人,1987)。其结果令人信服地表明:由于 $\tilde{D}_{CrMg}=2D_{Cr}^*$(见图 6-7),Cr 的扩散是由($Cr_{Mg}^{\cdot}V_{Mg}''$)复合体完成的。实验结果表明:在本征区域内 MgO 中将形成 Schottky 缺陷,这与计算机模拟(Jacobs 和 Vernon,1990)所得结果相一致。后者表明:Schottky 缺陷的生成能约为 8eV,而无论是阳离子还是阴离子,其 Frenkel 对的生成能均大于 12eV。模拟计算同时还表明,阳离子和阴离子空位都具有大约 2eV 的迁移能,所以对于镁和氧来说其本征 Arrhenius 能量为 6eV。从有关 Mg 和 O 的相应实验数据分别为 3eV 和 4eV 来看(Matzke、

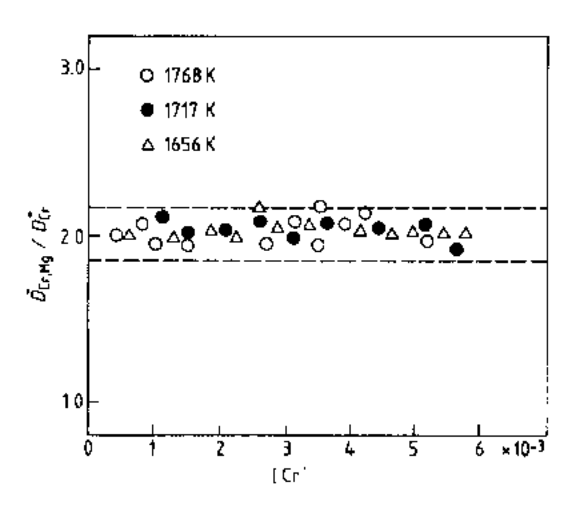


图 6-7 MgO 中 Cr、Mg 互扩散系数同 MgO 中 Cr 的示踪扩散系数的比值与 Cr 浓度之间的关系。温度条件为:○ 1768K、●1717K、△1656K(根据 Osenbach 等人,1981)

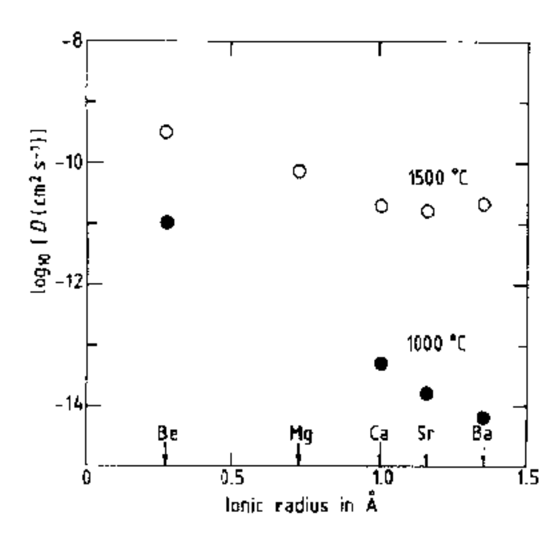


图 6-8 MgO 中二价阳离子的溶质扩散系数与离子半径的关系。温度为●1000℃,○1500℃(根据 Wuensch,1983)

1986),杂质-空位之间的结合似乎起着很重要的作用。

Wuensch(1983)总结了有关 MgO 中二价溶质离子的扩散系数(图 6-8),发现离子越小,扩散速度越大。MgO 中三价离子的扩散比二价离子慢得多。对于 MgO 中的 Cr,式(6-23)变成

$$D_{Cr}^{*} = 0.5a^2 w_2[Cr]\exp\left(-\frac{h_A}{k_B T}\right) \tag{6-35}$$

Weber 等人推断:w_2 频率下的活化能为 1.73eV,同时 $h_A = -0.9$eV。Cr 溶质原子与镁空位之间的结合体可望使 Cr 的扩散速度高于镁。然而当 $w_2 << w_0$ 时,有相反情况发生,这意味着溶质原子电荷数高于主体原子时,离子晶体中的库仑作用占主导作用。但是,有关 w_2(1.73eV,实验值)和 w_0(2eV,计算值)的活化能数据不支持上述观点。

6.6.2 过渡金属氧化物

• p. 317 •

过渡金属氧化物的行为种类很多,其点缺陷和物质传输特征已被广泛地研究。它们多变的化合价使得诸如式(6-5a)和(6-5b)所示的氧化还原反应变得非常普遍。Atkinson(1987)近来已经对这些氧化物(TiO_2,Cr_2O_3,MnO,FeO,Fe_3O_4,Fe_2O_3,CoO,NiO 和 Cu_2O)中的扩散进行了综述,总结了有关缺陷的热力学参数的最优值。

TiO_2(金红石)通常被看成是氧空位(TiO_{2-x}),但从有关质量的数据来看似乎是金属过量型($Ti_{1+x}O_2$)。钛的扩散是由 Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 缺陷所组成的混合物通过间隙原子机理完成的(其相对比例取决于温度和氧活度)。间隙 Ti 原子迁移的活化能为 0.68eV,钛扩散和活化能(氧活度固定)是 2.8eV(Hoshino 等,1985)。氧扩散要比钛扩散慢得多,可能是由空位完成,迁移活化能高达 2.9eV(Derry 等,1981)。

岩盐结构的氧化物(NiO,CoO,MnO 到 FeO)均为阳离子缺乏型($M_{1-\delta}O$)。其 δ 值按 NiO 到 FeO 的顺序递增。一般认为这些氧化物中阳离子扩散是由空位机理来完成的,但对于缺陷间相互作用的程度仍有争论,特别是当 δ 值较大时。这些氧化物中阳离子空位的迁移活化能为 1.5eV,而更复杂的缺陷(已确信存在,如在 FeO 中)相对静止。对于这些氧化物,点缺陷性质的计算值同理论值吻合得很好。近来一个引人注目的进展是通过计算成功地得到了 CoO 中阳离子扩散的 g_f 和 g_m,从而使扩散系数能够被直接计算出来(图 6-9),且与测量值在同一数量级上(Harding 和 Taranto,1987)。这些氧化物中的氧扩散十分缓慢(图 6-6),固定氧活度条件下的活化能很高(约 5eV)。虽然在晶格中氧原子呈密堆积结构,但理论上和实践上的研究都表明氧扩散是通过间隙机理实现的,或由间隙机理和空位扩散共同实现(Dubois 等,1984)。

Dieckmann 等人(1977)对 Fe_3O_4(磁铁矿)进行了详尽的研究。其中铁扩散比氧扩散快得多。在氧活度高时为铁空位机理;而氧活度低时由间隙原子来完成扩散。两类缺陷的存在使得扩散系数与氧活度之间的关系呈 V 字形(图 6-10)。Peterson 等人对该氧化物体系中同位素效应的研究是采用这一手段来判别扩散机理的一个很好的实例。

· p. 318 ·

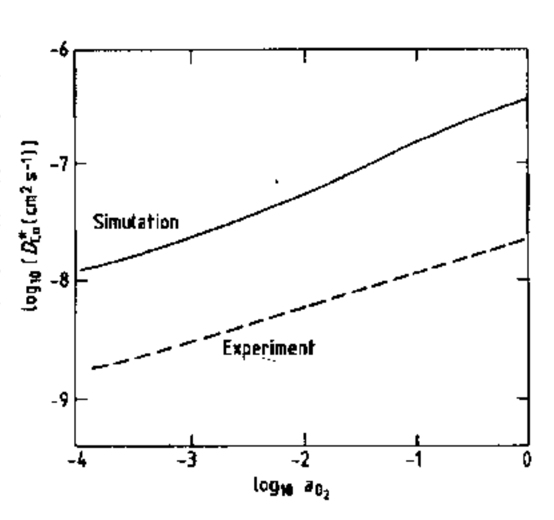


图 6-9 CoO 中 Co 的示踪自扩散系数的实验值和计算模拟值同氧活度之间的关系(根据 Harding 和 Tarento,1987)

另一方面,Fe_2O_3(赤铁矿)属于氧缺乏类型,就目前情况来看,其中氧空位为主要缺陷。然而在赤铁矿中铁原子扩散比氧扩散快得多,其可能的机理是间隙原子机理。即便其中铁为扩散速度较快的组分,在固定氧活度条件下,铁扩散的活化能仍很高

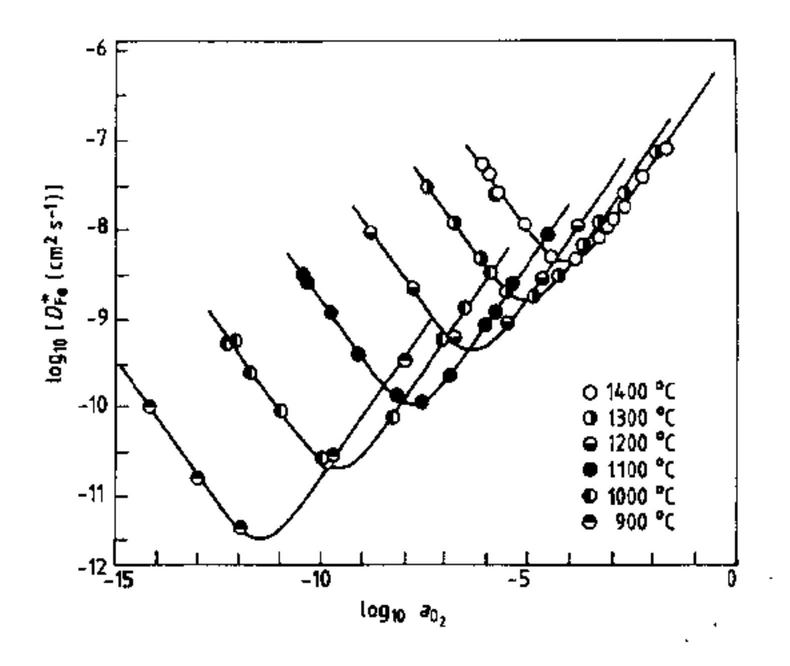


图 6-10 Fe_3O_4 中 Fe 的示踪物扩散系数同氧活度之间的关系。在高 a_{O_2} 区域的正斜率说明扩散机理为铁空位机理,而低 a_{O_2} 区域的负斜率说明扩散机理为间隙原子机理

(6.0eV)。

由于 Cr_2O_3 中非常低的缺陷浓度造成了实验上的困难,对于 Cr_2O_3 中的扩散问题目前处于争论之中。从现有的结果来看可能在氧活度低的状态下主要缺陷为铬填隙原子,而在高氧活度条件下为铬空位。在固定氧活度条件下,空位机理的铬扩散具有很高的活化能(为 6eV)。

NiO 中 Al 扩散是研究异价掺杂物对主体扩散影响的一个典型例子(Atkinson 等人,1981)。其反应为

$$\mathrm{Al_2O_3} \xrightarrow{\mathrm{NiO}} 2\mathrm{Al_{Ni}^{\cdot}} + \mathrm{V_{Ni}''} + 3\mathrm{O_O^{\times}} \tag{6-36}$$

从所得结果(图 6-11)可以推断:Ni 在掺 Al 的 NiO 中的扩散行为处于图 6-5 的区域Ⅲ和Ⅳ。在所有区域中 Ni 扩散都由独立空位来完成。但在区域Ⅲ,它们与相对静止的缔合体($\mathrm{Al_{Ni}^{\cdot}V_{Ni}''}$)保持平衡,在区域Ⅳ,与缔合体及 $\mathrm{NiAl_2O_4}$ 尖晶石沉淀物同时保持平衡。二元缔合缺陷的形成焓约为 $h_A=-1.0\mathrm{eV}$,与前面章节中所讨论的 MgO 中($\mathrm{Cr_{Mg}^{\cdot}V_{Mg}'}$)的相应值基本相当。

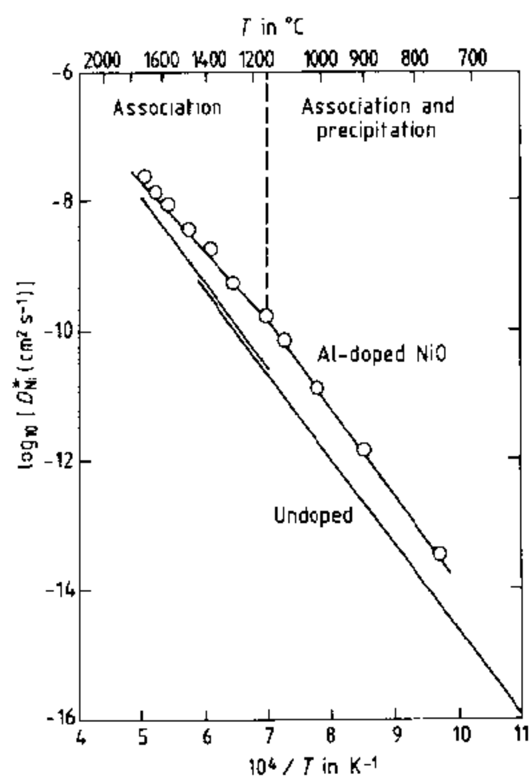


图 6-11 未掺杂的 NiO(实线)和掺杂浓度为 [Al]$=4.7\times10^{-3}$的 NiO 中的示踪扩散系数(实验点)。1150℃时活化能改变的原因是该温度条件下尖晶石 $\mathrm{NiAl_2O_4}$ 的析出(根据 Atkinson,1981)

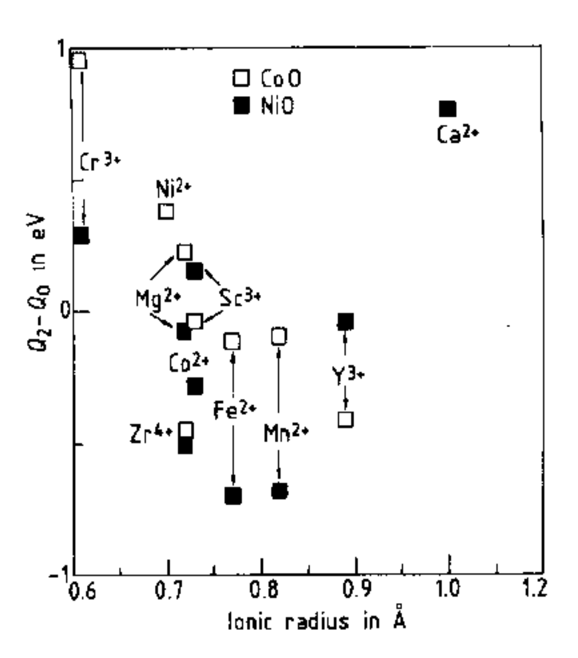


图 6-12 CoO(□)和 NiO(■)中溶质阳离子的溶质扩散 Q_2 和自扩散 Q_0 的活化能差值与溶质离子半径的关系(Harding 等人数据,1990)

• p. 319 •

Hoshino, Peterson (1984) 和 Munty (1983)报道了一系列阳离子在 CoO 和 NiO 中的示踪扩散系数。其结果(图 6-12)总的看来:小离子的扩散速度比大离子慢,同时所对应 D_2^* 的活化能也较大(存在例外,如大离子尺寸的 $\mathrm{Ca^{2+}}$扩散速度较慢,活化能高)。w_2 所对应的活化能的理论估计值(Harding 等人,1990)证实了上述规律。但在大多数情况下(Q_2-Q_0)的实测值与计算值吻合得不好。如 Fe 和 Mn 在 NiO 中 D_2^* 的实验活化能比 D_{Ni}^* 的相应值低 0.7eV,而理论计算认为二者的差别不应大于 0.1eV。实际上,很难想象任何二价离子有如此低的活化能,原因在于即使杂质跳跃 w_2 非常快,f_2 的极限值约为 w_0/w_2,于是 D_2/D_0 的极限值为 $\exp[-h_A/(k_BT)]$。从物理本质上来看,该过程对应于杂质原子与同一空位反复交换位置的物理过程。只有当 h_A 值可以被估计且为负值时(在本例中为-0.7eV),才伴随着低的活化能。只有当 Fe 和 Mn 以低浓度三价离子(而不是二价离子)出现在 NiO 中,这一现象才能被解释。

6.6.3 萤石结构氧化物

这一类氧化物包括 UO_2，ThO_2，PuO_2，ZrO_2 和其它相关氧化物如 Y_2O_3。在这些氧化物中氧扩散比金属离子扩散快得多。根据不同的氧化物掺杂物、氧活度和温度情况，它们可成为离子导体或电子导体。由于 UO_2 在核动力系统中的重要性，人们已经对它进行了详细的研究。

· p. 320 ·

Breitung(1978)和 Matzke(1983,1986)总结了 UO_2 中扩散和缺陷的情况。在富氧非化学计量的 $UO_{2+\delta}$中主要缺陷为氧填隙原子和补偿电子空穴(与 U^{5+} 离子相类似)。但随着氧活度的降低，其组分逐渐向化学计量比靠近，主要缺陷变成了氧 Frenkel 缺陷(O_i'' 和 $V_O^{\cdot\cdot}$)。这就造成了氧扩散在依赖于 δ 的两个区间的温度转变前后表现出不同的活化能，(见图 6-13)。O_i'' 缺陷的迁移活化能比在富氧区域氧示踪扩散的活化能高 0.52eV。在化学计量比附近及欠氧区域，扩散由具有更高迁移率(但更难形成)的氧空位来完成。

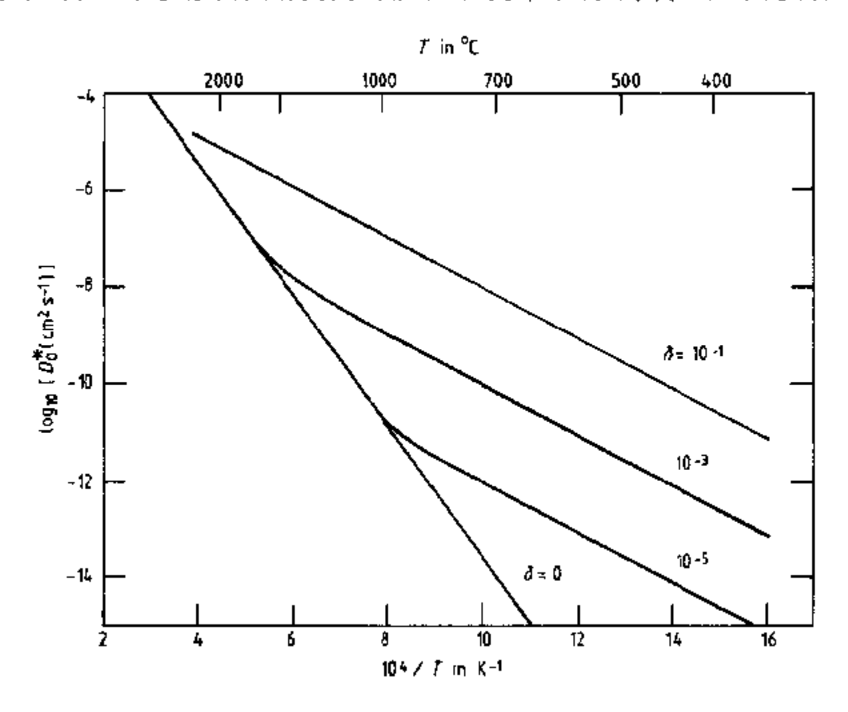


图 6-13 不同 δ 值条件下，萤石结构氧化物 $UO_{2+\delta}$中氧示踪自扩散系数与温度的关系。在化学计量比处的极限扩散行为由氧 Frenkel 缺陷所控制(根据 Breitung,1978)

Matzke(1986)将阳离子在 ThO_2，UO_2 和 CaF_2 中的晶格扩散相互联系起来，发现它们与 T/T_m 间存在着类似的关系。

6.6.4 复杂氧化物

迄今为止，我们已经讨论了两元化合物及含有低浓度溶质原子的二元化合物。但在许多实际应用中，陶瓷材料是以高浓度固溶体或多组分复杂氧化物的形式存在的(如钙钛矿结构铁电体和超导体)。

岩盐结构的氧化物 NiO,CoO,FeO 和 MgO 就是一个固溶体系列的典型实例。其中的阳离子尺寸非常相似,适合于形成任意组成的固溶体。人们发现(Schwier 等,1973):在掺杂物浓度不高的情况下,同价溶质原子对于主体阳离子扩散的影响很小,主要影响从与扩散密切相关的阳离子空位形成能 h_f 上表现出来。h_f 的值在固溶体(A,B)O 中遵循线性变化规律:

$$h_f = [A]h_{f,AO} + [B]h_{f,BO} \tag{6-37}$$

· p. 321 ·

同时还引起活化能随组分发生线性变化。CoO 中掺杂 Mg 就是一个典型的例子(图 6-14)。由于在 MgO 中形成阳离子空位较在 CoO 中更困难,所以 Mg 的加入降低了 Co 的扩散系数,其扩散系数具有如下形式:

$$D = D_{CoO(pure)}\exp(-b[MgO]) \tag{6-38}$$

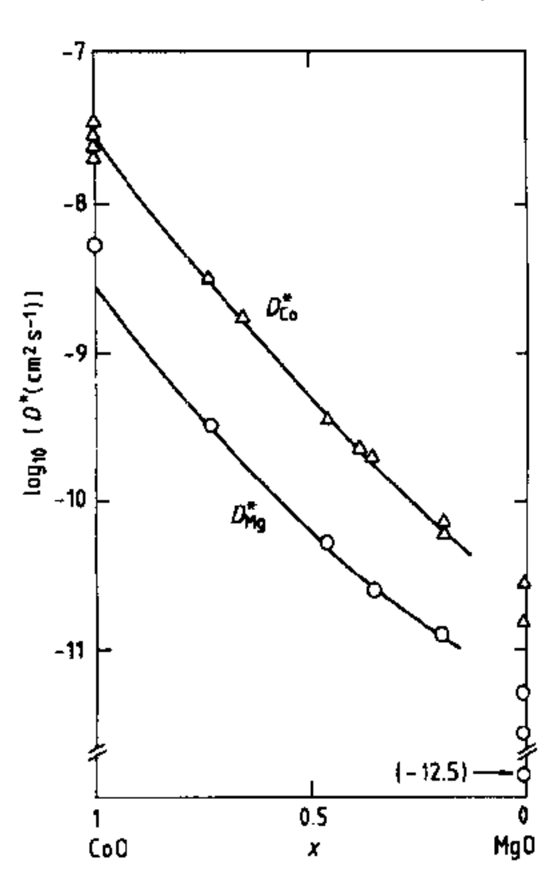


图 6-14　固溶体 $Co_xMg_{1-x}O$ 中 Mg 和 Co 的示踪扩散系数同组分间的关系。符号 Δ:D_{Co}^*,O:D_{Mg}^*(根据 Dieckmann,1984)

只有当离子尺寸相近时,才有可能形成宽广范围的固溶体。如果离子尺寸相差较大,固溶体的组分就受到限制,同时在晶格空位上的缺陷与掺杂物之间的作用会变得更强烈。例如,若掺杂离子尺寸大于主体离子,它将趋向于吸引主体空位来尽量减少尺寸不匹配造成的应变。二者之间的吸引力可以用掺杂物和主体空位之间的结合能来进行描述。在掺杂物的迁移能力较差的情况下,掺杂物将作为主体空位的捕获体,同时主体阳离子的扩散能力将下降。由于尺寸不匹配造成的缺陷间的结合能的典型值为 0.5eV。

许多三元氧化物具有非常准确的理想化学计量比,如 $MgAl_2O_4$,$NiCr_2O_4$,$BaTiO_3$ 等。有关它们扩散的近期研究不多,Birchenall 总结了一些三元氧化物的早期实验数据,尽管对早期的研究数据应采取谨慎的态度(对于一些氧化物,后来的研究证明:由于样品的质量不高、早期的工作不可靠),但 Birchenall 的综述还是给出了一个明确的方向。当三元氧化物(如 $MgAl_2O_4$)和两个两元组分(MgO 和 Al_2O_3)都具有紧密堆积的氧亚晶格时,三元氧化物的扩散速度一般处于两个二元氧化物之间,这一点在利用较简单组分化合物的扩散系数来推测多元组分氧化物的未知扩散系数时是非常有用的。

· p. 322 ·

高温超导体是近年来引起人们广泛兴趣的复杂氧化物。在这些材料中,由于在氧亚晶格处空位浓度较大(Routbort 等,1991),氧扩散比阳离子扩散快得多(图 6-15)。化合物

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$是一个典型的高温超导体，它具有层状结构，其中某些层只含铜离子和氧离子。在这些层中氧空位的生成非常容易，于是氧扩散行为具有高度的各向异性，在生成氧空位的平面内（ab 平面）内的扩散速度比在垂直于该平面方向上（c-方向）的扩散速度高 10^3 倍。Rothman 和 Routbort（1990）对 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 和 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中的氧扩散测量进行了综述，并注意到了 D^* 和 D 的差别。

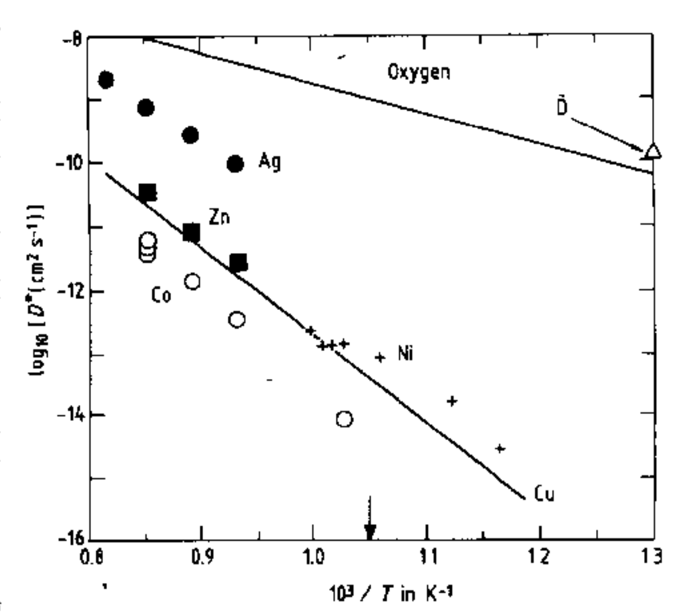


图 6-15　$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$超导体中氧和阳离子的示踪扩散系数。●Ag，□Zr，○Co，+Ni，同时列出了化学扩散系数 $D(\Delta)$（根据 Routbort 等人，1991）

目前普遍认为在$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中氧通过空位机理在 ab 平面内移动，但对于扩散机理的细节以及 D^* 和 D 的确切关系尚不清楚。实验结果显示：D^* 和 D 处于同一数量级（图6-15）。当 δ 趋向于0时，该结论同样成立。但根据6.2.5.3节中所述，D 约等于空位扩散系数，而 D^* 等于空位扩散系数和空位浓度之积，这一现象就难于解释。D^* 与 D 之间的相近性质暗示了缺陷之间的联系，或者空位的热力学行为与理想状态间有大的偏差。目前的实验数据也存在着一些不一致的现象。Rothman 和 Routbort（1990）发现 D^* 对 δ 相当不敏感，而 Tu 等人（1989）导出 D 的活化能从 δ=0时的1.3eV 变化到 δ=0.38的0.5eV。Roubort（1991）报道了铜扩散的 D^* 同样具有高度的各向异性，随 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中的 δ 的增加而增加。他们的解释是铜离子在包含铜氧链的 ab 平面内移动，这些平面内的氧空位降低了铜空位迁移的热焓。显然，要弄清这一类重要的复杂氧化物的物质传输特性还需要做进一步大量的工作。

6.6.5　碳化物和氮化物

·p.323·

对于高温工程和要求高硬度表面的应用场合而言，碳化物和氮化物是一大类重要的陶瓷材料。Matzke（1990）对碳化物和氮化物中的扩散情况进行了综述。对于由周期表中第一“系列”过渡元素组成的碳化物和氮化物而言，金属离子与碳或氮原子的尺寸相差很大，因而这些化合物大多形成金属离子紧密堆积结构，在间隙处容纳小原子，如具有 NaCl 结构的单碳化物和单氮化物。有时间隙位置大到可以容纳两个填隙原子，如双碳化物。大多数情况下，它们的化学计量比偏差很大，相关系很复杂（如在具有 NaCl 结构的 $TiN_{1-\delta}$ 中，δ 可达0.4）。在具有 NaCl 结构的单碳化物和单氮化物中，主要缺陷为 C 或 N 的空位或填隙原子，具体情况视 δ 的符号而定。这一点可以从金属原子的扩散能力比 C，N 低得多上得到反映（图6-16）。

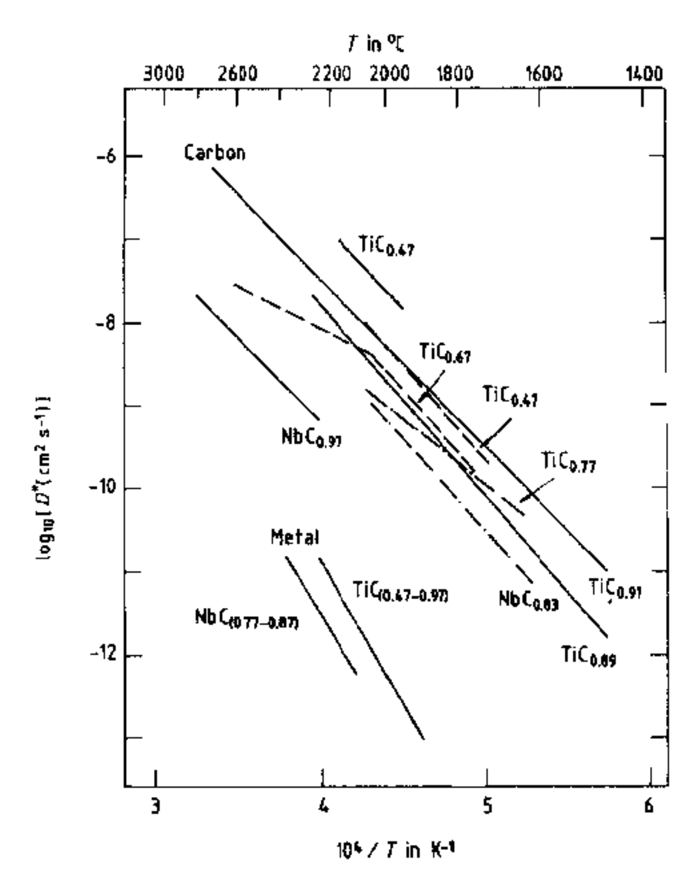


图6-16 Ti和Nb的碳化物中碳原子和金属原子的示踪自扩散系数(根据Matzke,1990)

在SiC中,不同原子的尺寸较接近,其结合方式为很强的共价键。然而α-SiC中的碳扩散比硅扩散要快10^3倍。尽管它们二者的活化能均为8eV左右(Hon等人,1981)。同时还发现SiC中掺杂N使硅扩散增加,碳扩散下降。由于SiC中的能级间隙相对较低(半导体),所以$N_C^{\cdot}$或$N_{Si}^{\cdot}$的电中性补偿由电子来完成。多余的电子将会抑制施主的产生,促进受主的产生,故可以判定扩散是由碳空位施主和硅空位受主完成的:

·p.324·

$$V_C^{\times} = V_C^{\cdot} + e' \qquad (施主) \tag{6-39a}$$

$$V_{Si}^{\times} = V_{Si}' + h^{\cdot} \qquad (受主) \tag{6-39b}$$

但SiC中的缺陷特性在很大程度上是一种推测。

6.6.6 玻璃

Frischat(1975)对非晶态氧化物中的扩散进行了总结。在最简单的二元氧化物玻璃SiO_2中,其网状结构可以看成是SiO_4四面体单元通过共用顶角上的氧原子连接成三维网络而形成的。网络缺陷的形成则不遵循这一法则。两个氧原子相互结合在一起(═Si-O-O-Si═)相当于一个硅空位,反之,═Si-Si═键则相当于氧空位,这些具有成键能力的不饱和键(悬挂键)的组分相当于电子缺陷。在此基础上,我们就有可能用与晶态材料相类似的手段来描述非晶态材料中的扩散行为。

在非晶态氧化硅中,硅的自扩散速度很慢。其完成机理可能类似于空位机理,所需活化能很高(图6-17),说明在迁移过程中有大量的取向性键合被打开或重组。

·p.325·

氧扩散似乎由两种机理来完成。氧化硅具有非常开放的结构以致于填隙氧分子能够被容纳在该结构的一部分中。这类氧分子可直接作为填隙组分以高扩散系数进行扩散。在干燥条件下,填隙氧不易与网络中的氧进行交换,故两类不同的氧扩散途径是相互独立的(间隙原子和网络),网络氧的示踪扩散系数几乎与硅一样低(图6-17)。在很低的水蒸气浓度下[例如(1-10)×10^{-6}],OH基团对填隙氧和网络氧之间的交换有催化作用。在这一条件下,示踪扩散系数可增加几个数量级。当水蒸气浓度很高时(如一个大气压的水蒸气),

填隙水分子就取代了填隙O_2分子而成为了氧的主要携带者。故非晶态氧化硅中“氧扩散”处于一个相当广泛的范围。在对其进行测量时需要特别定义其确切的参数和条件(特别是水蒸气)。

网络修饰离子,如碱金属和碱土金属,其扩散比组成网络的组分要快得多(图6-17)。它们在玻璃中的扩散比在相应的晶态物质中快。例如,在晶态的α-$Na_2Si_2O_5$中(该晶体为各向异性,在c轴方向上扩散最快)沿c轴方向上Na的扩散速率比在同样组分的玻璃中低一个数量级(Heinemann和Frischat,1990)。

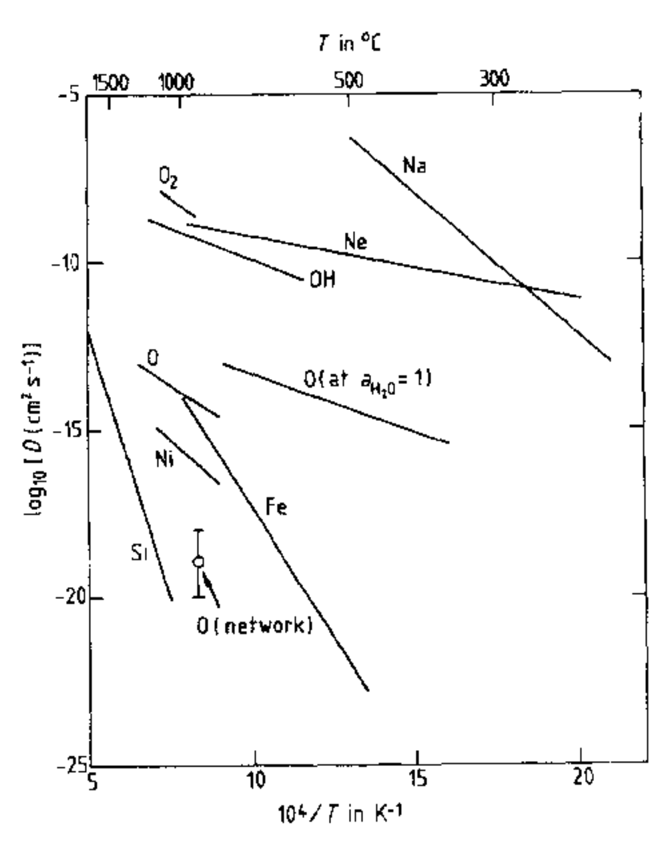


图6-17 非晶SiO_2中各组分的扩散系数(根据Atkinson,1989)

6.7 短程扩散

所谓“短程扩散”是指那些沿着比体扩散速度快得多的路径进行的扩散。短程扩散的可能路径有位错、晶界、固态相界和自由表面。在所有的陶瓷材料中,这些路径将至少为其中的一种组分提供短程扩散路径,在大多数情况下,该路径对所有组分都是适用的。(对于表现出异常快速体扩散行为的组分,短程扩散是不重要的,如快离子导体。在这些情况下,晶界上的扩散通常低于体扩散。在实际应用中,穿过晶界的慢速扩散比沿晶界的快速扩散更受到人们的关注)。Atkinson(1984和1988)对陶瓷中的短程扩散进行了综述。

6.7.1 短程扩散的唯象学和测量

为了求解有关的物质传输方程,短程扩散路径被看成是独立分散于主体低扩散环境中的具有高扩散能力的区域。对于位错而言,位错线及其高扩散区域被近似认为是直径为d的圆柱体,其中的扩散系数D_δ比晶格的扩散系数D大。同样,晶界被近似地看成厚度为δ的平板,其中扩散系数为D_{gb},平板模型同样适用于自由表面和相界。针对这些结构模型的扩散方程的解是基于不同的边界条件和几何要求而得到的,这些解有可能被用来分析与短程扩散有关的扩散实验结果。

·p. 326·

短程扩散的实验测量手段与体扩散完全一致,其中示踪物浓度-位置表征方法最为可靠(在短程路径平行于扩散方向的样品中)。与短程扩散路径间的距离l、短程宽度d或δ相比,晶格扩散的范围$\sqrt{Dt}$是一个关键的参数。在大多数实验中,$\delta<\sqrt{Dt}<l$ (B型条件,

Harrison，1961)，在满足这些条件的情况下，短程扩散（以及指向周围晶格的支路扩散）可看成是正常体扩散向更大距离处渗透所形成的低浓度“尾巴”（见第5卷第2章的6.2.2.4节)。Le Claire 和 Rabinovitch（1982）解出了孤立位错的扩散方程。只要已知大约的位错浓度，采用渗透浓度分析方法就可以得到 $D_d d^2$的值，然而更普遍的情况是位错以列阵或网络的方式形成小角晶界，这时的情况可以像高角晶界一样用唯象学理论来进行处理。

对于晶界来讲(也适用于表面这一包含了一半晶界问题的结构形式)，Whipple(1954)给出了在固定表面浓度条件下，Suzuoka(1961)给出了在薄膜扩散源条件下扩散方程的解。在这些情况下，浓度对数分布的“尾部”区域与 $y^{6/5}$成正比(y 为渗透深度)，对整个浓度分布进行分析后就可以得到 $D_{gb}\delta$ 的值。

当扩散退火条件能够使晶格扩散的程度小到可以忽略的程度，那么可以认为扩散仅局限在短程路径内发生。只要当$\sqrt{Dt}$远远小于 d 或 δ(C 型扩散，Harrison，1961)时，才发生这一情形，此时 D_{gb}或 D_d 可以直接被测量。若把 B 型和 C 型扩散的有关实验有机地结合起来，就能够给出一个短程路径宽度的估计值。Atkinson 和 Taylor(1986)业已对 B 型和 C 型扩散之间的转变和实验数据进行了分析。

在一些特定的几何条件下(如细晶粒多晶样品)，晶格扩散现象非常明显以致于不能将短程扩散孤立地来考虑。当$\sqrt{Dt}>>l$ 时，整个扩散过程可用有效扩散系数来表征(A 型、Harrison，1961)，这一系数为单体原子跳跃的加权平均值

$$D_{eff} = (1 - \phi)D + \phi D_{Sc} \tag{6-40}$$

式中，ϕ 是电势和短程空位的分数。该式也同样适用于晶格扩散和短程扩散同时作用下的稳态物质传输过程(如化学扩散)。

当扩散体为外来原子(溶质原子或杂质原子)，它们往往倾向于偏析在短程扩散路径区域。该偏析过程可通过假定偏析等温线为线性来加以考虑，在扩散动力学过程中可以用偏析系数 s 来表征。最终得到的结果是 δ(或 d)被 $s\delta$ 所替代(Atkinson 和 Taylor，1986)。

由于自由表面容易被人们所处理，故较之发生在内部界面的扩散现象而言，有更多的技术手段可供用来研究它。Bonzel(1983)对其中应用于金属材料的有关技术进行了综述。
•p. 327•

在所有短程扩散过程的研究中，获得有关短程路径中的扩散行为的直接微观证据来支持利用扩散浓度表征法中进行的物质传输分析是至关重要的。对于放射性示踪物，自动射线照相技术是适宜的直接观察手段，而成像分析技术(SIMS，Auger，EPMA)则适用于非放射性同位素或溶质原子。

6.7.2 位错和晶界扩散

Badrour 等人(1986)研究了 Al_2O_3中 Ag 沿着孤立位错的扩散行为。对于 Ni 在 NiO 中(Atkinson 和 Taylor，1979)，Cr 在 MgO 中(Osenbash 和 Stubican，1983)也有关于沿小角晶界位错进行扩散的报道，可用下式来推断扩散系数：

$$D_{gb} = \frac{\pi d^2 D_d \theta}{4b} \tag{6-41}$$

式中，θ 为小角晶界取向角，b 为位错伯格斯矢量大小。对于在倾斜晶界处发生的扩散

而言，平行于倾斜轴方向的扩散要快于垂直于倾斜轴方向(Osenbach 和 Stubican，1983)。

沿高角度晶界的扩散已被更加广泛的研究，图6-18所示为 NiO 中各种不同的扩散系数的相对大小。这些数据显示在位错和晶界处 Ni 和 O 的扩散均大大加强，同时具备较快扩散速度的扩散途径所需活化能较低。在 Al_2O_3系统中相应的数据显示：在这一重要的氧化物体系中情况不如在 NiO 中那么清楚(Moya 和 Moya，1988)，其中一些与短程扩散系数相关的活化能等于甚至高于晶格扩散活化能。

起初人们预料在离子性陶瓷中作为快速扩散路径的晶界的有效宽度较之大小与几个晶格参数处于同一数量级的几何区域大得多。这一假定是基于这样的事实，即离子性材料中位错、晶界和表面都带电，且具有扩展到邻近晶格的空间的电荷补偿区域，同时使邻近晶格区域的点缺陷浓度增加。但是，在 NiO 的扩散研究中对 d 和 δ 的直接测定表明，快速扩散区域的宽度仅为1nm (Atkinson 和 Taylor，1979，1981)。

•p. 328•

计算机模拟已经成功地阐明了陶瓷中短程扩散的结构和机理。这些工作是针对 MgO 中的位错(Rabier 和 Puls，1985)和 NiO 中的各类晶界(根据 Duffy 的综述，1986)来进行的，模拟计算证实了快速扩散区域的宽度很小，且快速扩散是由于扩散体在它们具有更高浓度和迁移率的区域发生偏析所引起的。从表6-1可以看到实验中得到的活化能与计算模拟得到的活化能之间的吻合情况非常好。

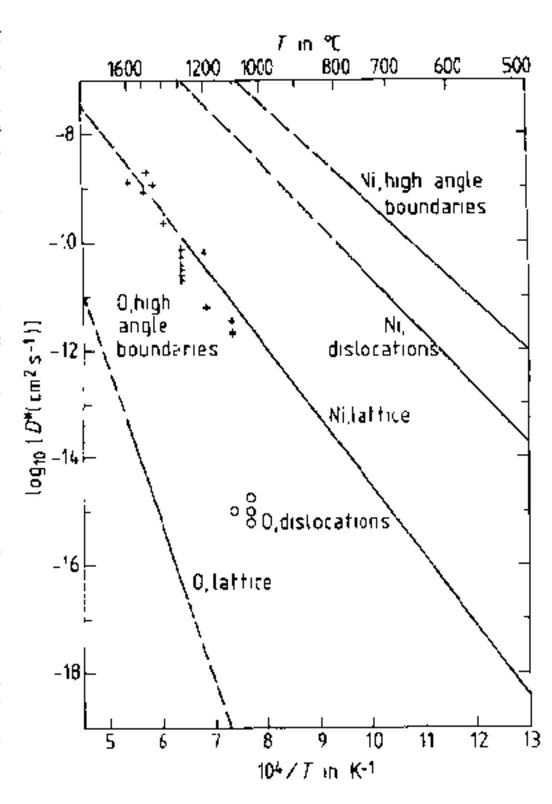


图6-18 NiO 中沿位错和晶界的 Ni 和 O 的短程扩散系数与体晶格示踪扩散系数的比较。晶界和位错的宽度假定为1nm(根据 Atkinson，1987)

表6-1 NiO 中晶格扩散和晶界扩散的活化能，Q(eV)，(Duffy 和 Tasker，1986)

	实验值			计算值		
	Q_{gb}	Q_l	Q_{gb}/Q_l	Q_{gb}	Q_l	Q_{gb}/Q_l
Ni 扩散(空位)(vacancy)	1.78	2.56	0.70	1.6—2.2	2.9	0.5—0.8
O 扩散(填隙原子)	2.5	5.6	0.45	2.5	5.3	0.47

测定 NiO 和 Cu_2O 中扩散系数与氧活度的关系可以证实位错扩散和晶界扩散的点缺陷机理。实验结果表明：Ni 在 NiO 中的扩散为空位机理，而氧在 Cu_2O 中的扩散为填隙原子机理(图6-19)。

在陶瓷中大多数杂质和掺杂物在晶界处以高浓度方式强烈偏析，或在晶界处以第二相存在(可以以亚相覆盖层或三维固相颗粒的形式存在)。在商品化陶瓷中，偏析现象至关

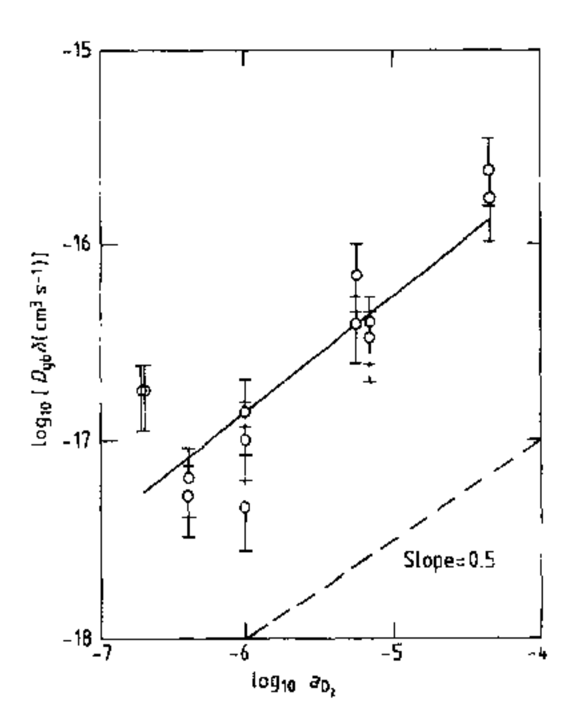


图6-19 712℃条件下Cu_2O中氧扩散的晶界扩散系数和晶界宽度之积与氧活度的关系。其斜率0.5与不带电填隙氧原子扩散相一致(根据Perinet,1987)

重要，其原因在于偏析物中往往包含了对制备工艺和性能有重要影响的掺杂物。这些掺杂物和第二相的影响往往是复杂和富有戏剧性的，有可能进一步强化短程扩散效应，也有可能使快速扩散路径被堵塞(Atkinson,1988)。

6.7.3 表面扩散

表面扩散一般比沿高角晶界的扩散进行得更快，且经常表现出两个活化能，如图6-20所示。与固态扩散类似，较低的活化能对应于跳跃到最邻近晶格位置的局部运动。通过测量在该区域Fe和Ni在Fe_3O_4和NiO中表面扩散系数与氧活度的关系可以发现：与位错和晶界相仿，在表面扩散中，点缺陷偏析机制在起作用(Lin和Stubican,1990)。

当温度升高时，原子跳跃距离更大的非近程机理占据了主导地位，这种"拉长"的扩散需要更多的能量(故扩散活化能高)，参与扩散原子的大部分逃逸至气相中。

6.8 与扩散有关的过程

6.8.1 固相反应

两种陶瓷材料之间的反应往往是实用工程部件制备或损坏过程中至关重要的步骤。这类反应的种类非常多，读者可参考Schmalzried(1981)的著述。在这里，我们简略地考虑固相反应的两个实例：一个发生在单相中，另一个牵涉到一个新相的形成。

6.8.1.1 化学梯度条件下的脱混

•p. 330•

对于一个初始态完全均匀的固溶单相氧化物如(A,B)O所组成的平板而言，如果它的两个与外界相接触的界面处具有不同的氧活度，那么在两个界面处的点缺陷浓度也不同，故缺陷和原子将开始迁移直至达到一个如图6-21所示的稳定状态。在

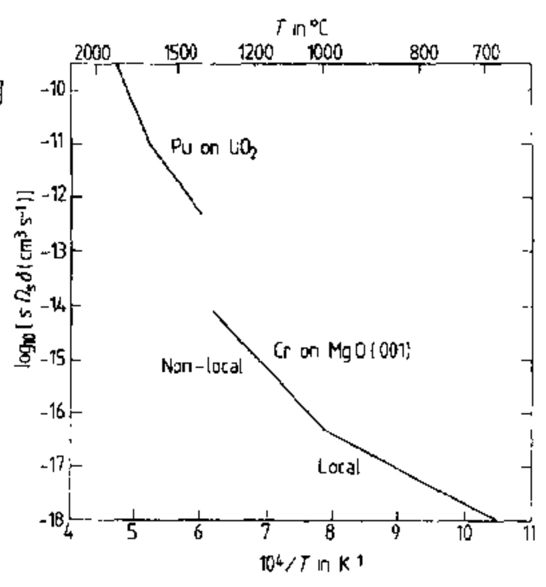


图6-20 Pu在UO_2中(Furuya和Koizumi,1976)及Cr在MgO中(Stubican等,1985)的表面扩散系数、偏析系数和表面层"厚度"的乘积

这里(Schmalzried，1981)，氧化物为固溶体$(Co_{0.51}Mg_{0.49})O$，该氧化物是以阳离子空位为主要点缺陷的p型半导体，其示踪扩散系数如图6-14所示。阳离子空位将通过阳离子亚晶格从氧化学势高的一边传输到氧化学势低的另一边，此时氧亚晶格处于表观静止状态。在氧活度高的区域形成了新的氧化物晶格，而在氧活度低的一侧氧化物结构被破坏，造成的结果是整个平板作为整体以稳定的速度向氧活度高的一侧移动。由于空位-钴的交换速度大于空位-镁的交换速度(图6-14)，更多的钴移动到另一侧的空位上造成了氧活度高的一侧钴含量高，而氧活度低的一侧镁含量高，于是原来均质的固溶体变成了非均质状态(脱混)。

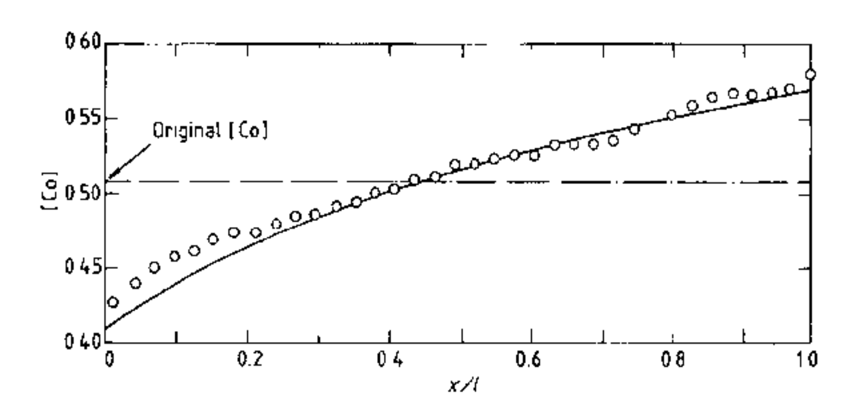


图6-21 起始组分为$(Co_{0.51}Mg_{0.49})O$的均匀固溶体在氧活度梯度为$a''_{O_2}/a'_{O_2}=3$时于1139 C条件下放置126h后的组分重新分布情况。其中圆圈为实验值，曲线为理论计算得到的，距离x是以样品长度l为单位进行测量的(根据Schmalzried，1981)

通过对钴离子、镁离子、空位和电子空穴的传输方程进行联立求解，可求出其中的稳定状态，这些等式均受到局部化学平衡的限制，要求维持电中性平衡且保持氧化学势差异的稳定，如果满足其它的假定条件(固溶体为理想状态，非化学计量比很小，相关效应可以忽略)，那么稳定状态下组分的分布状态、氧活度分布和取代速度均可由示踪扩散系数进行计算。图6-21所示为计算得到的组分分布状态与实验值的比较，可以看到理论值同实验值吻合得较好，其中存在的差异源于各种因素，如未实现的局部平衡、表面的慢反应、晶界处的快速扩散、低氧活度界面的几何不稳定性。

6.8.1.2 复杂氧化物的合成

·p. 331·

多相共同参与反应的一个范例是发生在单氧化物(AO)和倍半氧化物(B_2O_3)之间形成尖晶石(AB_2O_4)的反应。参与反应的氧化物可以是离子型氧化物且具有固定的化学计量比(如$MgO+Al_2O_3=MgAl_2O_4$)，也可以具有半导体性质且有化学计量比偏差(如$CoO+Cr_2O_3\rightarrow CoCr_2O_4$)。在这些反应中，随着反应物的消耗，将产生一个逐渐增长的反应产物层，如图6-22所示。反应层厚度X与时间的平方根成正比$(X^2=K_pt)$，其中K_p为抛物线型反应速率常数。很难对该反应的一般情况进行分析，因为它涉及到在三相中同时进行的化学扩散和移动的相界面。但如果在固体中发生固溶体的区域很小，且化学计量比偏差很小，则分析工作可以大大简化(见Schmalzried，1981)。NiO和Al_2O_3反应生成$NiAl_2O_4$是上

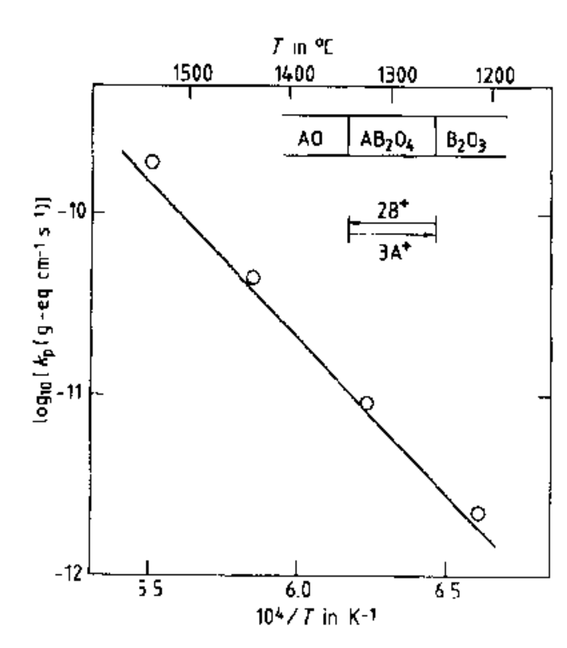


图6-22　空气中 NiO 和 Ga_2O_3反应生成 $NiGa_2O_4$的速度常数的实验值(O)同计算值(实线)的比较(根据 Schmalzried，1981)

述情形的一个实例。由于 Ni 在 Al_2O_3中和 Al 在 NiO 中的溶解度均很小，故在反应物中的扩散可以被忽略。若生成的氧化物为致密态，则氧元素无论是以气态或离子状态均无法被输运通过尖晶石产物层。原因是尖晶石中氧离子的扩散速度大大低于阳离子扩散速度。界面反应(电中性)的化学计量比要求粒子流量遵循$3J_A+2J_B=0$的要求。在此我们采用的方法与在讨论双极互扩散时应用的内电场模型相类似。两种阳离子中具有较小迁移率的阳离子将对扩散速度起最终控制作用。由于尖晶石中三价离子的扩散速度远远低于二价离子，阳离子 B 将起最终作用，结果为

$$k_p = 2\int_{a_{AO}^{II}}^{a_{AO}^{I}} D_B \mathrm{d}\ (\ln a_{AO}) \qquad (6\text{-}42)$$

式中，a_{AO}是尖晶石中氧化物的活度，上标 Ⅰ，Ⅱ代表反应产物的两个面。以点缺陷在尖晶石中的物质传输规律为基础，我们认为 D_B 与 AO 的活度之间有以下的指数关系：

$$D_B = D_B^1 a_{AO}^n \qquad (6\text{-}43)$$

可得到式(6-42)的积分结果

$$k_p = \frac{2D_B^1}{n}\left[1-\exp\left(\frac{n\Delta G^0_{AB_2O_4}}{RT}\right)\right] \qquad (6\text{-}44)$$

式中，$\Delta G^0_{AB_2O_4}$是尖晶石的标准吉布斯生成自由能。$NiGa_2O_4$生成反应的结果证实了这一预测，如图6-22所示。

6.8.2　陶瓷的蠕变

高温下陶瓷的蠕变受扩散行为所控制。物质传输的驱动力是局部应力通过伴随着缺陷生成而发生的体积变化对缺陷的化学势进行影响而产生的。故在张应力作用下的晶格位置容易发生空位浓度的增加。在陶瓷这一类化合物中，由于晶体结构要求组分的传输按化学计量比进行，所以控制蠕变的组分具有最低的移动速度。在本卷由 Cook 和 Pharr 所撰写的“陶瓷的力学性能”一章中讨论了不同的蠕变机理。

在大尺寸单晶体中，稳态蠕变速率 $\dot{\varepsilon}$ 受由位错攀移行为所控制。具体过程是由沿晶格扩散的空位在位错线处发生湮灭(或由位错发出间隙原子)。目前尚未有 $\dot{\varepsilon}$ 的直接数学表达式，但在 $\dot{\varepsilon}$ 和物质传输之间可得到如下普遍的比例关系：

$$\dot{\varepsilon} \simeq A\left(\frac{P}{Y}\right)^m \frac{V_m D_{creep}}{k_B T} \qquad (6\text{-}45)$$

·p. 332·

式中，P 为应力，Y 为杨氏模量，V_m 的分子体积，应力指数 m 通常为4，A 为未知常数。对于

许多具有紧密氧堆积结构的氧化物陶瓷，氧离子具有最低的扩散系数，所以 $D_{creep} \sim D_0^*$。因此 $\dot{\epsilon}$ 的活化能和 $\dot{\epsilon}$ 同 a_{O_2} 的关系与氧扩散中的情形是一致的。在诸多氧化物中已对这些预测进行了研究。Philibert(1984)对此进行了综述。通常在有可靠数据进行比较的情况下，理论值同实验值吻合得较好。

在多晶陶瓷中，其它伴有晶粒形状变化的蠕变机理能够根据陶瓷晶粒尺寸 g 的不同来控制有关的整体蠕变速率。其结果为(Raj 和 Ashby，1971)

$$\dot{\epsilon} \simeq \frac{14PV_m}{k_B T g^2}\left\{D_1 + \frac{\pi D_{gb}\delta}{g}\right\} \tag{6-46}$$

式中，第一项表示通过晶粒内部的物质传输，即 Nabarro-herring 蠕变。第二项表示沿晶界的扩散，即所谓的 Coble 蠕变。通常在一张形变图上能够形象地总结出各种蠕变机理(Frost 和 Ashby，1982)。图6-23所示为推断出的有关 Fe_3O_4 的示意图，从中可以推断其中控制速率的扩散过程是氧的体扩散(除了在最低应变速率、应力和温度条件下)。人们在 Coble 蠕变区域测定了多晶 NiO 的蠕变规律，并与从实测的 NiO 中氧的晶界示踪扩散系数(Jimenez Melendo 等人，1987)推测得到的蠕变值进行了比较。结果发现：蠕变速率的大小比利用扩散数据得到的预测值小两个数量级，但蠕变活化能与 NiO 中氧的晶界扩散活化能的吻合程度尚能够被人们所接受。(这一活化能与镍的晶格扩散活化能近似相等，故不足以确定哪一个是速率控制过程。)

Langdon(1991)对扩散在工程陶瓷蠕变的作用进行了综述，包括 Al_2O_3、SiC 和 Si_3N_4。但由于缺少这些材料的精确的扩散数据，所以无法进行细致的分析。但可以认为，在一些情况中(如 Al_2O_3)，在特定温度下的蠕变过程中，扩散离子能通过不同的路径促进物质传输(例如沿晶界的 O^{2-} 的扩散和通过晶格的 Al^{3+} 的扩散)。

·p. 333·

6.8.3 高温氧化

金属或非氧化物陶瓷暴露在高温氧化气氛中将产生固态氧化物表面层。通常该表面层是防止材料性能急剧下降的唯一屏障。由反应物扩散所控制的该表面层的生长速率对部件的使用寿命具有至关重要的意义。氧化物表面层的生长过程的基本原理对金属和陶瓷来说是相同的。然而对陶瓷而言情况更复杂一些，因为陶瓷的氧化过程经常产生气相的氧化产物，如

$$Si_3N_4 + 3O_2 = 3SiO_2 + 2N_2 \tag{6-47}$$

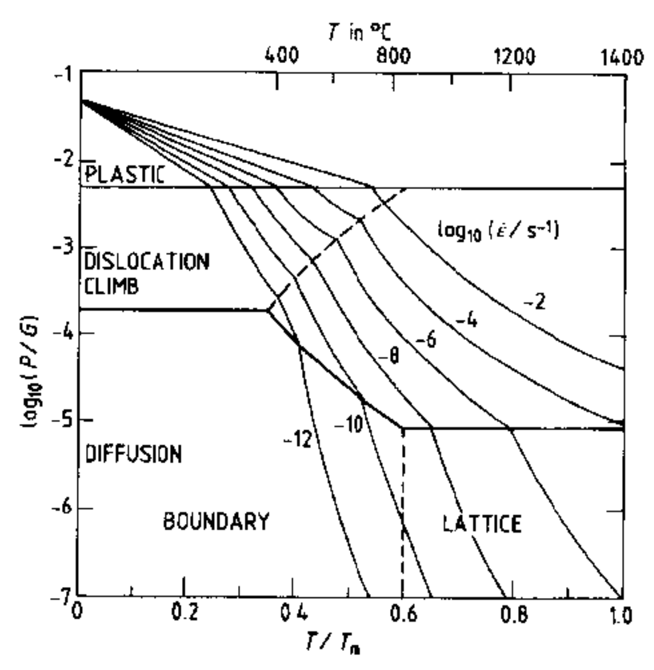


图6-23 Fe_3O_4 的蠕变形变理论图。图中表明了蠕变形变同应力 P 与剪切模量 G 的比值和相对温度的关系。假定氧化物晶粒尺寸为10μm，CO_2 气氛中 CO 浓度为1.5%，不同的曲线对应于不同的体应变速率(根据 Crouch 和 Robertson，1990)

在这里我们只讨论由金属产生的氧化物层。有关进一步的讨论可参考 Atkinson(1985)和 Kofstad(1985)的著述。

与其他扩散控制过程相类似,在假稳态条件下,氧化层厚度 X 按照抛物线动力学规律增大。如果表面的厚度和致密度是均匀的,那么 K_p 可以用氧化物层的固态扩散性质来表达。此时的情形与前面所讨论到的氧化过程中尖晶石的形成过程不同。在尖晶石生成过程中,产物层两面存在氧的活度差,在金属/产物层间的界面上为低活度值 $a_{O_2}{}^{\mathrm{I}}$,而在产物层/气体界面间为高活度值 $a_{O_2}{}^{\mathrm{II}}$。结果在氧化物产物中所有缺陷包括电子缺陷都建立了各自的梯度,并且它们都试图沿化学势降低的方向移动。不同的移动速度会产生内部电场(若移动组分带电),同时伴随着物质传输以保证在假稳态下保持电中性。这一过程类似于氧化物中由于外界氧化学势的突变所引起的非稳态化学扩散过程。在这两种情况下,动力学过程是由速度最快的离子性组分(对于电子导体型氧化物)或带电组分(对于离子导体型氧化物)来控制的。

电子导体型氧化物的耦合传输方程有如下解:

$$k_p = \int_{a_{O_2}^{\mathrm{I}}}^{a_{O_2}^{\mathrm{II}}} \left(\frac{z_M D_M^*}{2f_M} + \frac{D_O^*}{f_O} \right) \mathrm{d}(\ln a_{O_2}) \tag{6-48}$$

式中,f_m 和 f_0 为金属和氧示踪扩散的相关系数。这一表达与由固态反应引起的尖晶石生长的方程式非常相似。为了对 K_p 进行估计,必须要弄清 D^* 与 a_{O_2}之间的关系,其具体方法可以通过直接测量或对控制扩散过程的有关点缺陷生成反应进行理论处理。例如对于 NiO(即 Ni 的氧化过程),有 $D_M^* >> D_O^*$ 且 $D_M^* = D_M^{*O}(a_{O_2})^{1/6}$。所得结果为 $K_p = 6.4D_M^{*O}$,其中上标表示扩散系数与外界氧活度有关,上标 O 表示氧的单位活度。

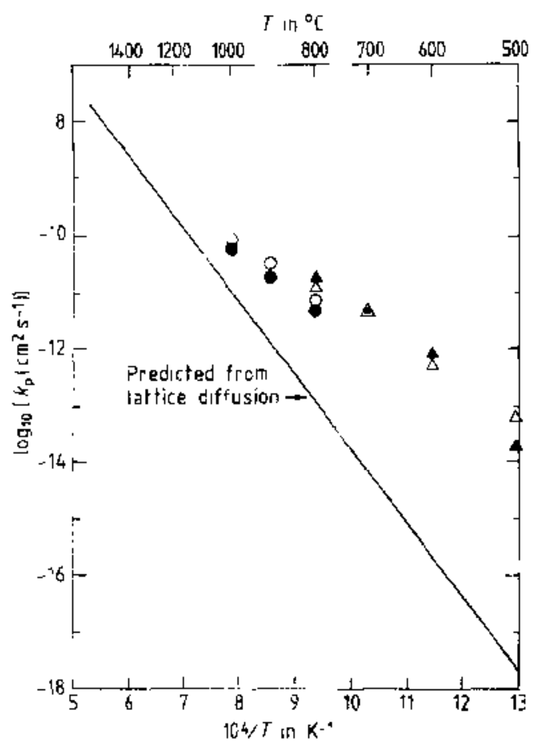


图6-24 单位氧活度条件下 Ni 氧化成 NiO 的抛物线型速率常数。实线代表利用 NiO 晶格扩散所得的 K_p 预测值,实心符号为 K_p 的实际测量值,空心符号是通过计算得到的,其中包括 Ni 沿 NiO 晶界的扩散(根据 Atkinson,1985)

•p. 334•

人们对一系列由金属高温氧化得到的氧化物都进行了类似的分析,其中许多氧化物只要在温度足够高的条件下(特别是当 K_p 大于$10^{-8}cm^2 \cdot s^{-1}$时),K_p 与 D 的关系与人们的预料情况相符合。这些氧化层的生长速度非常之快以致于在实际应用场合不能为人们所接受。人们发现:在较低的生长速度下(对于低温场合以及耐火度较高的氧化物而言),K_p 的测量值高于由扩散系数得到的理论预测值,而且随着温度的降低,其差距可达到几个数量级的大小。出现这一现象的原因是在较低的温度下,短程扩散变为主要的扩散形式,K_p 不仅大于由晶格扩散系数所得的理论

值,而且依赖于显微结构。这一因素可以通过在物质传输方程中包含所有的扩散途径来加以考虑,对于晶界和晶格扩散,有效扩散系数可写成

$$D_{eff} = D_l^* + \frac{2(D_{gb}^*\delta)}{g} \tag{6-49}$$

g 为晶粒尺寸。

对于 NiO 层的生长而言,即便在较低的温度下,有效扩散系数与 K_p 也有数量上的对应关系(图6-24)。在实际使用条件下,晶界扩散过程控制了大多数氧化物氧化层的生长,但对于一些重要的具有保护作用的氧化层如 Cr_2O_3,Al_2O_3,还需对其控制机制进行仔细探讨。

6.8.4 离子交换法制造光波导管

对于如何在高技术产品生产中将扩散过程发展成一个完整的工艺步骤,利用离子交换法制造光波导管是一个重要的实例。埋覆型的二维平面波道光波导管要求它具有高出周围材料的折射率,其高度和宽度必须精确地控制以保证它具有可预测的光导性质。高折射率区域的获得是通过光传导媒介中的离子性组分被具有更高电子/原子比值的组分所取代而实现的。其基本过程是外界环境中较重离子扩散进入光导媒介并取代其中的较轻离子。惰性波导管的制造方法是:将银从其熔融状态的盐中扩散到玻璃中,置换玻璃中的钠。活性及电光波导管的制造是通过将 $LiNbO_3$中的 Li^+置换成 Ti^{4+}而实现的。在该工艺过程中 Ti 源是沉积在 $LiNbO_3$晶体表面光波导特定区域的条状 Ti 金属,对此我们将进一步详细讨论。

·p. 335·

由于 $LiNbO_3$中 Ti 的扩散过程表明了多组分晶体中缺陷的复杂性,所以这一过程特别令人感兴趣(Chang 等人,1987)。对于 $LiNbO_3$来讲,光导级的单晶是从具有一致熔融组分的熔体中生长得到的(即液体和固态具有相同的化学组分)。与化学计量比的 $LiNbO_3$相比,其组分属于 Li 缺乏型,其中 Li_2O 的含量为48.6mol%(Li/Nb=0.945)。起初人们认为

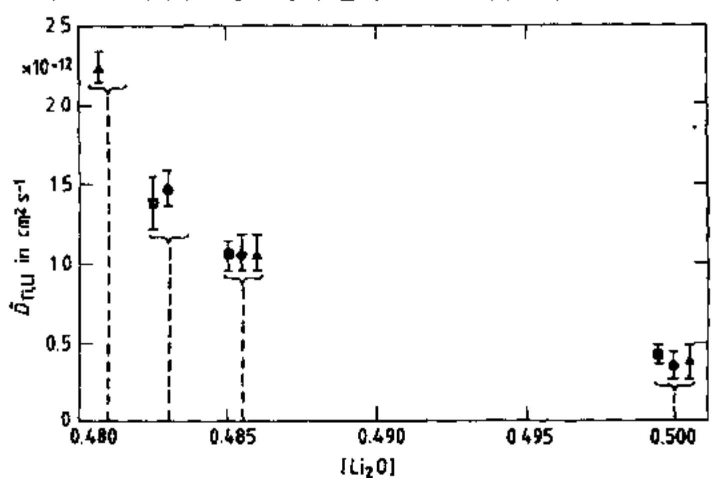


图6-25 在1050℃条件下 $LiNbO_3$中 Ti 和 Li 的互扩散系数同 Li_2O 起始浓度之间的关系。□垂直于 x 轴,●垂直于 y 轴,△垂直于 z 轴(根据 Holme 和 Smyth,1984)

晶体中的锂缺陷将伴随着 V_{Li}的产生，但实际观测结果表明：晶体的密度高于由化学计量比得到的理论值。X 射线的研究表明：就化学计量比组成而言，在锂丢失的同时伴随着铌向 Li 位置的转移，对应的结构式为$(Li_{0.941},Nb_{0.051})Nb_{0.953}O_3$，其中 Li/Nb＝0.930，于是锂的非化学计量损失反应可写成

$$6Li_{Li}^{x} + 5Nb_{Nb}^{x} + 3O_{O}^{x} = 3Li_2O + 5Nb_{Li}^{4\cdot} + 4V_{Nb}^{5'} \tag{6-50}$$

式中，晶体里已经丢失了一组 $LiNbO_3$的晶格位置。由这一反应可以得到当 Li/Nb＝0.945时，一致熔融组分为$(Li_{0.954},Nb_{0.046})Nb_{0.963}O_3$。

Holmes 和 Smyth(1984)在 Ti 的重量浓度低于6%的条件下测定了 $LiNbO_3$中 Ti 和 Li 的互扩散系数。其结果(图6-25)显示：随着锂含量的降低，互扩散系数增加。这意味着 Li^+离子和 Ti^{4+}离子的互扩散是通过同一套缺陷来完成的。从已知的点缺陷结构来看，完成扩散的点缺陷为铌亚晶格上的空位。

6.9 结　　语

•p.336•

固体中的扩散其基本现象已为人们所清楚并建立了相应的理论，是一个成熟的研究领域。对于陶瓷材料而言，由于高质量的实验数据很难获得，导致其相应的研究较少。对于高耐火度材料，以及在晶界、位错和表面处发生的扩散而言尤其如此。尽管这样，通过将有关实验结果、相关理论和计算机模拟结果结合起来，并把它们在技术上进行应用，人们已经建立了有关陶瓷材料扩散的强大研究基础。

6.10 致　　谢

作者对 A. B. Lidiard 博士在写作过程中给予的建设性意见表示感谢。

6.11 参考文献

Adda, Y., Philibert, J. (1966), *La Diffusion dans les Solides*. Paris: Presses Universitaires de France.

Allnatt, A. R., Lidiard, A. B. (1987), *Rep. Prog. Phys. 50*, 373.

Allnatt, A. R, Loftus, E. (1973), *J. Chem. Phys. 59*, 2541.

Amsel, G., Nadai, J. P., D'Artemare, E., David, D., Girard, E., Moulin, J. (1971), *Nucl. Instr. and Methods 92*, 481.

Ando, K. (1987), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 23: *Non-Stoichiometric Compounds:* Catlow, C. R. A., Mackrodt, W. C., (Eds.). Columbus (OH): American Ceramic Society, p. 149.

Atkinson, A. (1984), *Solid State Ionics 12*, 309.

Atkinson. A. (1985), *Rev. Mod. Phys. 57*, 437.

Atkinson, A (1987), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 23: *Non-Stoichiometric Compounds:* Catlow, C. R. A., Mackrodt, W. C. (Eds.). Columbus (OH): American Ceramic Society, p. 3.

Atkinson, A. (1988), *Solid State Ionics 28–30*, 1377.

Atkinson, A. (1989), in: *Selected Topics in High Temperature Chemistry: Defect Chemistry of Solids:* Johannesen, O., Andersen, A. G. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, p. 29.

Atkinson, A., Taylor, R. I. (1977), *Thin Solid Films 46*, 291.

Atkinson, A., Taylor, R. I (1979), *Philos. Mag. A 39*, 581.

Atkinson, A., Taylor, R. I. (1981), *Philos. Mag. A 43*, 979.

Atkinson, A., Taylor, R. I. (1986), *J. Phys. Chem. Solids 47*, 315.

Atkinson, A., Hughes, A. E., Hammou, A. (1981), *Philos. Mag. A 43*, 1071.

Badrour, L., Moya, E. G., Bernardini, J., Moya, F. (1986), *Scr. Metall. 20*, 1217.

Birchenall, C. E. (1968), *Mass Transport in Oxides, NBS Special Publication 296:* Wachtman, J. B., Franklin, A. D. (Eds.). Washington: NBS, p. 119.

Bonzel, H. P. (1983). *Surface Mobilities on Solid Materials: Fundamental Concepts and Applications, NATO ASI Series B*, Vol. 86: Binh, V. T. (Ed.). New York: Plenum Press, p. 195.

Breitung, W. (1978), *J. Nucl. Mater. 74*, 10.

Carslaw, H. S., Jaeger, J. C. (1959), *Conduction of Heat in Solids*. Oxford: Oxford University Press.

Catlow, C. R. A. (1984), *Solid State Ionics 12*, 67.

Chang, E. K., Mehta, A., Smyth, D. M. (1987), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 23: *Nonstoichiometric Compounds:* Catlow, C. R. A., Mackrodt, W. C. (Eds.). Columbus (OH): American Ceramic Society, p. 351.

Cooper, A R., Heasley, J. H. (1966), *Acta Metall. 49*, 280.

Crank, J. (1975), *The Mathematics of Diffusion*. Oxford: Clarendon Press.

Crouch, A. G., Robertson, J. (1990), *Acta Metall. Mater. 38*, 2567.

Derry, D. J., Lees, D G., Calvert, J. M. (1981), *J. Phys. Chem. Solids 42*, 57.

Dieckmann, R. (1984), *Solid State Ionics 12*, 1.

Dieckmann, R., Schmalzried, H. (1977), *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 81*, 344.

Dubois, C., Monty, C., Philibert, J. (1984), *Solid State Ionics 12*, 75.

Duffy, D. M. (1986), *J. Phys. C 19*, 4393.

Duffy, D. M., Tasker, P. W. (1986), *Philos. Mag. A 54*, 759.

Fabri, R., Petot–Ervas, G. (1978), *J. Phys. Chem. Solids 39*, 1169.

Freer, R. (1980), *J. Mater. Sci. 15*, 803.

Frischat, G. H. (1975), *Ionic Diffusion in Oxide Glasses*. Aedermannsdorf, Switzerland: Trans. Tech. SA.

Frost, H. J., Ashby, M. F. (1982), *Deformation Mechanism Maps*. Oxford: Pergamon Press.

Furuya, H., Koizumi, M. (1976), *Nuclear Technology 28*, 226.

Gillan, M J. (1989), in: *Ionic Studies at High Temperature:* Stoneham, A. M. (Ed.). Singapore: World Scientific, p. 170.

Harding, J. H. (1990), *Rep. Prog. Phys. 53*, 1403.

Harding, J. H., Tarento, R. J. (1987), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 23: *Non-Stoichiometric Compounds:* Catlow, C. R. A, Mackrodt, W. C. (Eds.). Columbus (OH): American Ceramic Society, p. 239.

Harding, J. H., Sangster, M. J. L., Stoneham, A. M., Tarento, R. J. (1990), *Philos. Mag. A 62*, 473.

Harrison, L. G. (1961), *Trans. Faraday Soc. 57*, 1191.

Heinemann, I., Frischat, G. H. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 3712.

Holmes, R. J., Smyth, D. M. (1984), *J. Appl. Phys. 55*, 3531.

Hon, J. D., Davis, R. F., Newbury, D. E. (1981), *J. Mater. Sci. 16*, 2485.

Hoshino, K., Peterson, N. L. (1984), *J. Phys. Chem. Solids 45*, 963.

Hoshino, K., Peterson, N. L., Wiley, C. L. (1985), *J. Phys. Chem. Solids 46*, 1397.

Howard, R. E., Lidiard, A. B. (1964), *Rep. Prog. Phys. 27*, 161.

Jacobs, P. W. M., Vernon, M. L. (1990), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86*, 1233.

Jiménez–Melendo, M., Dominguez–Rodriguez, A., Marquez, R., Castaing, J. (1987), *Philos. Mag. A 56*, 767.

Kilner, J. A., Steele, B. C. H., Ilkov, L. (1984), *Solid State Ionics 12*, 89–97.

Kofstad, P. (1972). *Non-Stoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity of Binary Metal Oxides*. New York: John Wiley.

Kofstad, P. (1988), *High Temperature Corrosion*. Amsterdam: Elsevier.

Kröger, F. A. (1964), *The Chemistry of Imperfect Crystals*. Amsterdam: North Holland.

Langdon, T. G. (1991), *Defect and Diffusion Forum 75*, 89.

LeClaire, A. D. (1976), in: *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 4: Hannay, N. B. (Ed.). New York: Plenum Press, p. 1.

LeClaire, A. D., Rabinovitch, A. (1982), *J. Phys. C 15*, 3455, 5727.
Lidiard, A. B. (1957), *Handbuch der Physik 20*, 246.
Lin, C. M., Stubican, V. S. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 587.
Mackrodt, W. C. (1984), *Solid State Ionics 12*, 175.
Manning, J. R. (1986), *Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals*. Princeton (NJ): van Nostrand.
Matzke, H.-J. (1983), *J. Nucl. Mater. 114*, 121.
Matzke, H.-J. (1986), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 17: *Fission Product Behaviour in Ceramic Oxide Fuel*. Columbus (OH): American Ceramic Society, p. 1.
Matzke, H.-J. (1990), in: *Diffusion in Materials:* Laskar, A. L., Bocquet, J. L., Brebec, G., Monty, C. (Eds.). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, p. 429.
Millot, F., De Mierry, P. (1985), *J. Phys. Chem. Solids 46*, 797.
Monty, C. (1983), *Radiation Effects 74*, 29.
Moya, E. G., Moya, F. (1988), *Mater. Sci. Forum 29*, 237.
Mundy, J. N., Rothmann, S. J. (1983), *J. Vac. Sci. Technol. A 1*, 74.
Murch, G. E. (1980), *Atomic Diffusion Theory in Highly Defective Solids*. Aedermannsdorf (Switzerland): Trans Tech SA.
Norby, T. (1987), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 23: *Non-Stoichiometric Compounds:* Catlow, C. R. A., Mackrodt, W. C. (Eds.). Columbus (OH): American Ceramic Society, p. 107.
Oishi, Y., Ando, K., Yasumura, K. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, C-327.
Osenbach, J. W., Stubican, V. S. (1983), *J. Am. Ceram. Soc. 66*, 191.
Osenbach, J. W., Bitler, W. R., Stubican, V. S. (1981), *J. Phys. Chem. Solids 42*, 599.
Perinet, F. (1987), Thesis, Université de Paris-Sud, Orsay.
Peterson, N. L., Chen, W. K., Wolf, D. (1980), *J. Phys. Chem. Solids 41*, 709.
Philibert, J. (1984), *Solid State Ionics 12*, 321.
Philibert, J. (1985), *Diffusion et Transport de Matière dans les Solides, Les Editions de Physique*, Paris.
Rabier, J., Puls, M. P. (1985), *Philos. Mag. A 52*, 461.
Raj, R., Ashby, M. F. (1971), *Metall. Trans. 2*, 1113.
Reddy, K. P. R., Cooper, A. R. (1982), *J. Am. Ceram. Soc. 65*, 634.
Rothman, S. J. (1990), in: *Diffusion in Materials:* Laskar, A. L., Bocquet, J. L., Brebec, G., Monty, C. (Eds.). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, p. 269.
Rothman, S. J., Routbort, J. L. (1990), in: *Diffusion in Materials:* Laskar, A. L., Bocquet, J. L., Brebec, G., Monty, C. (Eds.). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, p. 393.
Routbort, J. L., Rothman, S. J. (1985) *Diffusion and Defect Data 40*, 1.
Routbort, J. L., Rothman, S. J., Chen, N., Mundy, J. N. (1991), *Phys. Rev. B43*, 5489.
Sangster, M. J. L., Dixon, P. (1976), *Adv. Phys. 25*, 247.
Schmalzried, H. (1981), *Solid State Reactions*, 2nd ed. Weinheim: VCH.
Schwier V. G., Dieckmann, R., Schmalzried, H. (1973), *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 77*, 402.
Stoneham, A. M. (1985), *Chemistry in Britain 21*, 5.
Stubican, V. S., Huzinec, G., Damjanovic, D. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68*, 181.
Suzuoka, T. (1961), *Japan Inst. Metals 2*, 25.
Tu, K. N., Yeh, N. C., Park, S. I., Tsui, C. C. (1989), *Phys. Rev. B 39*, 304.
Wagner, C. (1975), *Prog. Solid State Chem. 10*, 3.
Weber, G. W., Bitler, W. R., Stubican, V. S. (1980), *J. Phys. Chem. Solids 41*, 1350.
Whipple, R. T. P. (1954), *Philos. Mag. A 45*, 1225.
Wuensch, B. J. (1983) in: *Mass Transport in Solids:* Benière, F., Catlow, C. R. A. (Eds.). New York: Plenum Press, p. 353.

一般阅读资料

Frischat, G. H. (1975), *Ionic Diffusion in Oxide Glasses*. Aedermannsdorf (Switzerland): Trans Tech SA
Howard, R. E., Lidiard, A. B. (1964), *Rep. Prog. Phys. 27*, 161.
Kofstad, P. (1972), *Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity of Binary Metal Oxides*. New York: John Wiley.
Schmalzried, H. (1981), *Solid State Reactions*, 2nd ed. Weinheim: VCH.
Philibert, J. (1985), *Diffusion et Transport de Matière dans les Solides*. Paris: Les Editions de Physique.

7 陶瓷的力学性能

Robert F. Cook

IBM Research Division, T. J. Watson Research Center, Yorktown Heights, NY, U. S. A.

Geoge M. Pharr

Department of Materials Science, Rice University, TX, U. S. A.

（来亭荣译　郭景坤校）

目录

符号与缩语表

A 原子间的应力常数
A 经验常数
A 裂纹面积
A_0 初始裂纹面积
B 原子间的斥力常数
b 原子间距
b 伯格斯矢量的大小
$\boldsymbol{b}$ 伯格斯矢量
c 裂纹尺寸
c 缺陷浓度
c_0, c_i 初始裂纹尺寸
c_m 非稳定时的裂纹长度
c_A, c_B 物质 A 和 B 的浓度
c_{ijkl} 刚性常数(刚性张量元)
D_A, D_B 物质 A 和 B 的扩散系数
D_b 晶界扩散率
D_l 晶格扩散率
D_{eff} 有效扩散系数
$D_{complex}$ 复合扩散系数
D_A^b, D_B^b 物质 A 和 B 的晶界扩散系数

D_A^l, D_B^l　物质 A 和 B 的晶格扩散率

d　晶粒尺寸

d_s, d_z　路径元

E　杨氏模量

E_0　无气孔率的杨氏模量

E_1　二相材料中相 1 的杨氏模量

E_2　二相材料中相 2 的杨氏模量

E_V　杨氏模量的 Voigt 界限

E_R　杨氏模量的 Reuss 界限

e　基本电荷

F　原子间的力

F_c　临界作用力

F_{appl}　外作用力

$f_{ij}(\theta)$　应力 σ_{ij}以角度依赖关系表示的函数

G　剪切模量

g　机械能释放率

g_a　外作用负荷对机械能释放率的贡献

G^*　剪切模量界限

J　蠕变柔度

J_0　原子键破坏过程对 J 积分的贡献

J_a　外作用负荷对 J 积分的贡献

J_μ　显微结构引力对 J 积分的贡献

J_A, J_B　物质 A 和 B 扩散通量

K　体杨氏模量

K　平衡常数

$\mathscr{K}$　应力强度因子

k^*　体模量界限

$\mathscr{K}_a$　外作用负荷对应力强度因子的贡献

$\mathscr{K}_\mu$　显微结构对应力强度因子的贡献

k　玻尔兹曼常量

l_i　负荷轴在 i 方向的方向余弦

M　环境物质对反应位置的通道参数

m　晶粒尺寸指数

N　每单位面积的键数

n　蠕变应力指数

O_i　氧填隙

P　负荷

P　气孔的体积分量

P^*	表征显微结构约束力的影响参数
P_{o2}	氧分压
p	流体的静压
Q_c	活化能
Q_D	扩散能
$\mathscr{R}$	断裂阻力
$\mathscr{R}_0$	由于原子键的断裂阻力
$\Delta\mathscr{R}$	显微结构对断裂阻力的贡献
$\Delta\mathscr{R}^{max}$	断裂功的最大增量
r	二个原子间的距离
r	径向坐标
r_0	平衡原子间距
r_c	临界原子间距
S	裂纹源
s_{ijkl}	柔度常数(柔度张量元)
T	施加在裂纹面上的引力
T	绝对温度
T_0	应力促进热激活的材料常数
$\mathscr{T}$	韧性
$\mathscr{T}_0$	本征韧性
$\mathscr{T}_\mu$	显微结构对韧性的贡献
$\mathscr{T}_\infty$	极限大裂纹的韧性
t	时间
t_f	破坏时间
U	势能
u	应变能密度
u'	应变能密度的改变量
U_E	应变能
U_M	机械势能
U_S	表面势能
U_T	系统的总势能
U_0	在 $r=r_0$ 处的势能
u	裂纹张开位移
u^{γ}	使增韧带破坏所需张开的半裂纹
V	体积
V_1,V_γ	体积分量
V_t	相变颗粒的体积分量
V_g	玻璃态晶间相的体积分量

W　功

w　裂纹尾区宽度

α　Madelung 常数

α　桥联区末端张开的半裂纹

Γ_1　破坏增韧带所需的每单位面积的半功

$\gamma=\varepsilon_{ij}$　此处 $i \neq j$

δ　化学计量数的变化

δ　特征桥联距离

δ　晶界厚度

ε　应变

ε_0　自由空间的介电常数

ε_{ij}　应变常数(应变张量元)

ε^T　相变应变

ε^*　最大颗粒的应变

ε_{ss}　稳态蠕变速率

$\Delta\varepsilon$　因四方相畸变所产生的纵向和横向应变之间的差

θ　角度坐标

η　无量纲相变常数

λ　晶粒尺寸

μ　无量纲几何常数

μ_d　加荷点的位移

ν　泊松比

ν　裂纹速度

ν_0　与结点迁移试验频率有关的标定速度

ν_c　可控反应的反应速度

ν_T　由迁移控制的反应速度

σ_a　外加应力

σ_f　试样破坏的临界应力水平

σ_i　诱发一个裂纹所需的临界应力水平

σ_m　非稳态时的外加应力值

σ_{tip}　受均匀应力固体中椭圆孔尖端的应力

σ_{ij}　应力常数(应力张量元)

σ^*　线张力

σ_m^u　σ_m 的大缺陷极限

σ_a^l　σ_m 的小缺陷极限

τ　由于位错互作用对剪切屈服应力的贡献

τ_0　在绝对零度时的材料强度

χ　反应指数

χ,ψ 几何参数

Ω 原子或分子的体积

BS 硅酸硼

CT 紧凑拉伸

DT 双扭

M-DCB 恒力矩双悬臂梁试样

NAS 钠铝硅酸盐

P-DCB 控制负荷的双悬臂梁试样

PMMA 聚合物(异丁烯酸甲酯)

SENB 单边切口梁试样

SLS 钠钙硅酸盐

Y-TZP 钇稳定四方氧化锆多晶体

• p. 345 •

7.1 引　言

陶瓷呈现各种广泛的力学行为。作为结构应用，在各种力学响应特性中，有几个重要力学特性标志是：弹性、断裂和塑性，这些将是本章的重点。在给定的负荷和环境条件下，控制这些响应特性的根本过程是受材料的显微结构和原子间的键合支配。本章目的将是把决定力学行为的微观机理置于宏观连续介质特性响应之后，并将对实验行为的专门研究贯穿全章，而把理论工作的介绍限于需要解释实验观察或承上启下的范围。

7.2 节是考虑陶瓷的弹性特性，并以单晶体原子间结合的刚性常数和宏观弹性常数之间的联系为引导，然后考虑结合专门适于多晶陶瓷、二相陶瓷和多孔陶瓷的弹性常数，并与实验观察相比较。总之，虽然简单地表述多孔材料杨氏模量是不可能的，但陶瓷的弹性特性由考虑原子间的键合物理学和显微结构的互作用力学可作较好的描述。

断裂性能被包括在 7.3 节中，重点在于显微结构对裂纹起始和断裂阻力的影响，并需对缺陷（裂纹）作恰当的表征，以便解释所观察到的断裂强度。在能量平衡体系中，稳定和非稳定裂纹的定标关系获得发展，随后发展了应力体系中的模拟关系。此后者被用于研究各种陶瓷显微结构中的裂纹诱发问题，以及断裂阻力的变化同裂纹扩展时显微结构互作用的模型比较，还讨论了环境对非平衡裂纹扩展的影响，研究了由于时间相关破坏的结果。断裂的总体系能很好地描述所有观察到的陶瓷断裂性能。然而，此体系是以力学为基础的，故与造成断裂起因的键合破坏过程的详细定量联系远少于显微结构细节的联系。

当然，陶瓷是典型的脆性材料，因此对它们力学性能的任何讨论，都必须对脆性行为予以极大的关注。

然而，陶瓷也可能塑性变形，在 7.4 节中，讨论了所观察到的塑性和产生塑性之机理的条件。首先认为是由于简单的位错滑移引起塑性。在像碱性卤化物一类的陶瓷中，滑移是形变的主要机理。许多这类材料，甚至在室温下，也有可能塑性变形达到很大的应变量。在高温下，除了滑移外，塑性应变还可能是由于扩散、晶界滑移和位错攀移引起。然后，研究了特殊的显微结构和环境对陶瓷高温蠕变的影响。通过适当的蠕变研究，表明了决定蠕变行为的特定的原子和显微结构机理，所提出的描述蠕变的模型与描述断裂相比，包含了更多的原子学细节。

7.2 弹　性

7.2.1 原子间的势能和作用力

• p. 346 •

固体的一切力学特征之基本实质是原子间的势能。对于一对原子，间距为 r，其势能 U 可写成

$$U(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m} \tag{7-1}$$

式中 A,B,n 和 m 是常数，取决于材料的组成和结构。式(7-1)中第一项表示了势能的相吸

部分，第二项是相斥部分，当 $n<m$ 时，原子间的作用力 F 由下式表示：

$$F(r)=-\frac{\mathrm{d}U(r)}{\mathrm{d}r}=-\frac{nA}{r^{n-1}}+\frac{mB}{r^{m-1}} \quad (7\text{-}2)$$

平衡时的原子间距 r_0 可通过解公式(7-1)或(7-2)获得，对于 $F=-\mathrm{d}U/\mathrm{d}r=0$，给出

$$r_0=\left(\frac{mB}{nA}\right)^{1/(m-n)} \quad (7\text{-}3)$$

进一步对式(7-1)或式(7-2)微分，表明此平衡是稳定的。因此，r_0 是固体中原子的稳态平衡间距。方程(7-3)表明：当增加原子间的吸力项 A 与斥力项 B 之比时，则平衡间距减小。图(7-1)是 $U(r)$ 和 $F(r)$ 图，表示相吸力和排斥力的贡献，以及在 r_0 处($\mathrm{d}F/\mathrm{d}r<0$)的稳态平衡状态。

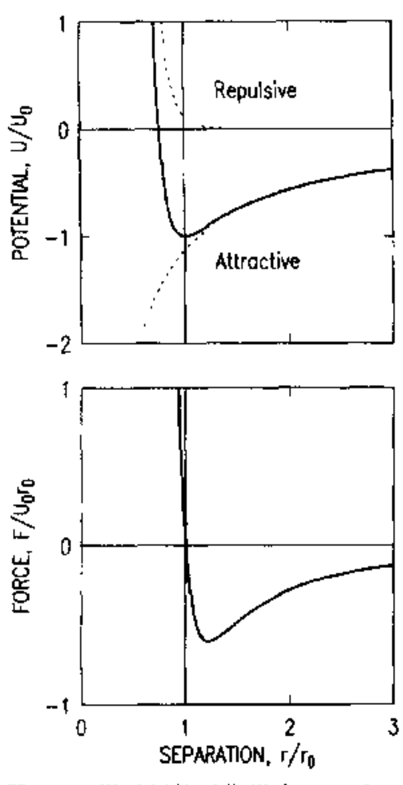


图 7-1 原子间的互作用力 $U(r)$ 和 $F(r)$ 图，根据式(7-1)制得，设 $n=1$，$m=9$，适于离子型固体，以及 $U_0=-U(r_0)$。势能的吸力和斥力分量由虚线表示

若处于平衡状态的键长有一小量扰动，则所需的力 $\mathrm{d}F$ 正比与伸长量 $\mathrm{d}r$，并包含一比例常数(键的刚度)，$\mathrm{d}F$ 由原子间势能曲线的曲率给出

$$\mathrm{d}F=-\left(\frac{\mathrm{d}^2U(r)}{\mathrm{d}r^2}\right)_{r=r_0}\mathrm{d}r \quad (7\text{-}4)$$

因此，由许多键组成的实际材料在应力和应变的宏观变量之间显示了类似于线弹性的关系，常数或比例，即杨氏模量与键的刚度有关。

设想一个固体受到一液压 p，所产生的弹性相对体积变化为 $\mathrm{d}V/V$，则由下式定义体杨氏模量 K：

$$p=-K\frac{\mathrm{d}V}{V} \quad (7\text{-}5)$$

• p. 347 •

我们可以使 K 与原子间的势能曲线的曲率联系起来：由于受到压力而在每一个键上所引起的平均力正比于每一键的横截面积，$\mathrm{d}F=pr_0^2$ 则整体的体应变约为 3 倍于单个键的线应变，$\mathrm{d}V/V=3\mathrm{d}r/r_0$。因此，式(7-4)和(7-5)可合并为

$$K=\frac{1}{3r_0}\left(\frac{\mathrm{d}^2U(r)}{\mathrm{d}r^2}\right)_{r=r_0} \quad (7\text{-}6)$$

由此，我们得出普遍的结论为：宏观杨氏模量通过平衡状态的原子间距而与原子间作用力的常数联系起来。

在势能函数已知的情况下，式(7-6)可直接与实验观测的结果相比较。在离子型固体中，评价 r_0 处曲率时，斥力项可忽略，故势函数可写成

$$U=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\alpha e^2}{r} \quad (7\text{-}7)$$

式中，ε_0 是自由空间的介电常数，e 是电子的电荷，根据公式(7-1)，此处取 n 为 1，适于库仑静电互作用。无量纲参数 α 是 Madelung 常数，按晶体结构计算，对于氯化钠、氯化铯及闪

锌矿结构，可分别取 1.75，1.76，和 1.64（Ashcroft 和Mermin，1976）。把式(7-7)代入式(7-6)可得

$$K \propto \frac{1}{r_0^4} \tag{7-8}$$

对于碱性卤化物，实验所得的 K 与 r_0 关系如图 7-2 所示。对于碳化物、氮化物和氧化物陶瓷，则可能不符合这种简单的预测，因为原子间的势能反映了更低程度的离子键性，故对于这类材料，导出式(7-7)的假设可能不成立（Anderson，1965）。

图 7-2　碱性卤化物的体模量 K 与原子间距 r_0 的关系（数据取自 Ashcroft 和 Mermin，1976）。在对数图上斜率为 -4 的直线是对离子固体所预示的关系

7.2.2　单晶和无定形陶瓷的杨氏模量

在晶态固体中，原子间结合的方向性导致弹性的各向异性。在一个线弹性体中，应力和应变有如下关系：

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\varepsilon_{kl} \tag{7-9a}$$

或相当于

$$\varepsilon_{ij} = s_{ijkl}\sigma_{kl} \tag{7-9b}$$

• p. 318 •

式中，σ_{ij}是该弹性体的应力（张量元），c_{ijkl}是刚性常数，s_{ijkl}是柔度常数（$i,j,k,l=1,2,3$）。c_{ijkl}和 s_{ijkl}是线性关系，一般情况下 $c \neq s^{-1}$。由于应力和应变张量的对称性，四阶刚度的 81 个组元和柔度张量减少到 36 个，按照应变能考虑，则降到 21 个独立项（Nye，1957）。考虑到这些项数的减少，可采用 Voigt 式矩阵符号，这样，式(7-9)即成为

$$\sigma_i = c_{ij}\varepsilon_j \tag{7-10a}$$

$$\varepsilon_i = s_{ij}\sigma_j \tag{7-10b}$$

式中：

$$\begin{aligned}
&\sigma_{11} \to \sigma_1 \quad &&\sigma_{22} \to \sigma_2 \quad &&\sigma_{33} \to \sigma_3\\
&\sigma_{23} \to \sigma_4 \quad &&\sigma_{31} \to \sigma_5 \quad &&\sigma_{12} \to \sigma_6\\
&\varepsilon_{11} \to \varepsilon_1 \quad &&\varepsilon_{22} \to \varepsilon_2 \quad &&\varepsilon_{33} \to \varepsilon_3\\
&\varepsilon_{23} \to \varepsilon_4/2 \quad &&\varepsilon_{31} \to \varepsilon_5/2 \quad &&\varepsilon_{12} \to \varepsilon_6/2
\end{aligned} \tag{7-11}$$

c_{ij}和 s_{ij}可当作是刚度和柔度矩阵的各组元。

晶体的对称性可进一步减少刚度和柔度矩阵的独立组元，许多陶瓷材料由立方晶体构成（MgO，NaCl），在立方晶体中，仅有三个独立刚性常数：

$$\begin{aligned}
c_{11} &= c_{22} = c_{33}\\
c_{12} &= c_{23} = c_{31}\\
c_{44} &= c_{55} = c_{66}
\end{aligned} \tag{7-12}$$

其它的各组元为 0。这类晶体的柔度为

$$\begin{aligned}
s_{11} &= \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}\\
s_{12} &= \frac{-c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}\\
s_{44} &= \frac{1}{c_{44}}
\end{aligned} \tag{7-13}$$

· p. 349 ·

表 7-1 给出了某些立方晶体的刚性常数值。

表 7-1　陶瓷单晶和玻璃的独立弹性常数

对称性	材料	c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	c_{44} (GPa)	c_{33} (GPa)	c_{13} (GPa)	c_{14} (GPa)	参考文献
各向同性	硅石	79	15					a
(玻璃态)	硼硅酸热玻璃	70	20					a
	钠-钙玻璃	83	22					a
立方	MgO	286	87	148				b
	$MgAl_2O_4$	279	153	153				b
	ZrO_2	410	110	60				b
	CaF_2	164	47	34				c
	NaCl	49	12	13				c
	ZnS	108	72	41				c
	ZnSe	81	49	44				c
	TiC	500	[illegible]	175				d
立方晶体	Al_2O_3	465	124	233	563	117		e
	ZnO	210	121	43	211	105		f
四方晶体	$BaTiO_3$	158	64	44	153	63		g
三角晶体	SiO_2	87	8	57	108	15	17	e

[a]Holloway(1973)；[b]Ingel 和 Lewis(1988)；[c]Landolt-Börnstein Tables(1984)；[d]Gilman and Roberts(1961)；[e]Huntington(1958)；[f]Bateman(1962)；[g]Pisarenko 等(1985).

在各向同性材料中，如硅酸盐玻璃或多晶聚合体，由于利用式(7-12)和式(7-13)的附加约束，使独立的刚性常数减少到 2 个：

$$c_{44} = (c_{11} - c_{12})/2 \tag{7-14}$$

在此情况下，符合纵向应力和应变关系

$$\sigma = E\varepsilon \tag{7-15a}$$

的各向同性体的杨氏模量 E 由下式给定：

$$E = \frac{1}{s_{11}} \tag{7-15b}$$

在纵向应力下，符合横向与纵向应变关系

$$\varepsilon_2 = -\nu\varepsilon_1 \tag{7-16a}$$

的各向同性的泊松比 ν 由下式可得：

$$\nu = -\frac{s_{12}}{s_{11}} \tag{7-16b}$$

符合剪切应力和应变关系

$$\tau = G\gamma \tag{7-17a}$$

(可把 σ_{ij} 和 ε_{ij}，$i \neq j$，写成 τ 和 γ)的各向同性体的剪切模量 G 由下式给定：

$$G = \frac{1}{2(s_{11} - s_{12})} = \frac{E}{2(1+\nu)} \tag{7-17b}$$

同时，在公式(7-5)中所定义的体积模量由下式给定：

$$K = \frac{1}{3(s_{11} + 2s_{12})} = \frac{E}{3(1-2\nu)} \tag{7-18}$$

此关系也适用于立方晶体。某些无定形材料和各向同性材料的刚性常数由表 7-1 给出。对于六方晶体(例如 Al_2O_3),三角晶体(如 SiO_2)及四方晶体(如 $BaTiO_3$),有更多独立的弹性常数。表 7-1 也给出了这些具有对称性的若干晶体独立的刚性常数。

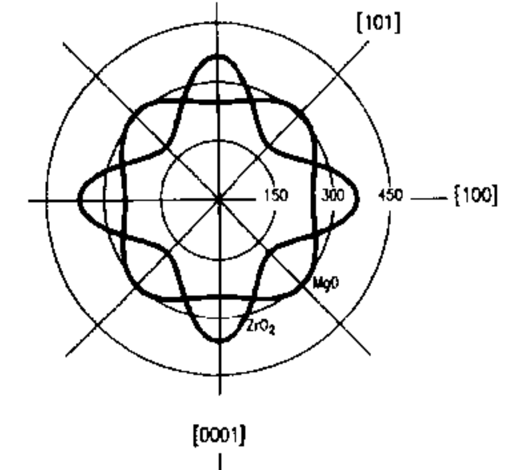
总之,晶体的弹性响应取决于加荷方向,导致有定向依赖关系的杨氏模量和剪切模量(Nye,1957)。尤其是立方晶体在一特定方向上的杨氏模量由下式给定:

$$1/E = s_{11} - (2s_{11} - 2s_{12} - s_{44})(l_1^2l_2^2 + l_2^2l_3^2 + l_3^2l_1^2) \tag{7-19a}$$

六方晶体的特定方向杨氏模量为:

$$1/E = s_{11}(1 - l_3^2)^2 + s_{33}l_3^4 + (2s_{13} + s_{44})(1 - l_3^2)l_3^2 \tag{7-19b}$$

式中,l_i 是立方晶体相对于〈100〉方向加荷轴的方向余弦,l_3 是六方晶体相对于[0001]方向加荷轴的方向余弦。图 7-3 表示按式(7-19)和表 7-1 绘制的若干立方晶体和六方晶体杨氏模量的变化。注意:六方晶体杨氏模量的变化围绕[0001]方向旋转是对称的,但立方晶体围绕〈001〉方向旋转是不对称的。



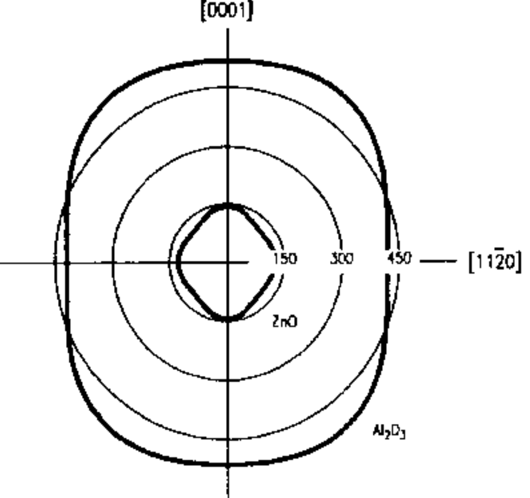


图 7-3 立方晶体 MgO 和 ZrO_2 在(010)面及六方晶体 Al_2O_3 及 ZnO 在垂直于[0001]方向上杨氏模量的变化

7.2.3 多晶陶瓷的杨氏模量

• p. 350 •

多晶聚合体显示了典型的各向同性弹性响应,但它是组成此聚合体的许多晶体之各向异性的加权平均值。常数的加权可由不同方法进行,所预示的多晶模量的界限取决所采用模型的假设,即多晶中应力和应变的分布(Hashin 和 Shtrinkman,1962;Ingel 和 Lewis,1988)。对于立方晶体,以体模量[用式(7-13)和(7-18)],即

$$K = \frac{c_{12} + 2c_{12}}{3} \tag{7-20}$$

和两种单晶的剪切模量[用式(7-13)和(7-17)],即

$$G_1 = \frac{c_{11} - c_{12}}{2},\ G_2 = c_{44} \tag{7-21}$$

来表示杨氏模量的界限值较为方便。对于均匀应变或 Voigt 条件,多晶剪切模量的界限值由下式给出:

$$G^* = \frac{2G_1 + 3G_2}{5} \tag{7-22a}$$

而对于均匀应力或 Reuss 条件,多晶剪切模量的界限值由下式给出:

$$G^* = \frac{5G_1G_2}{3G_1 + 2G_2} \tag{7-22b}$$

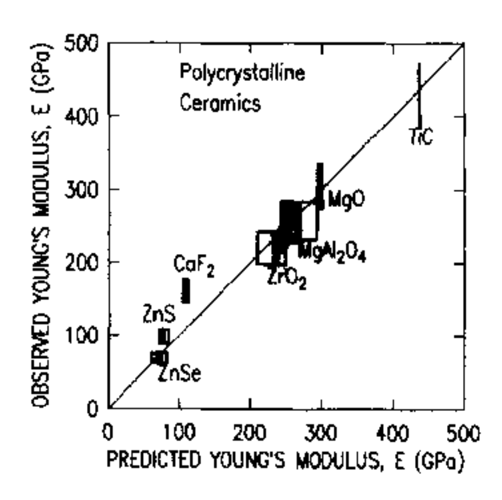


图 7-4 所测得的立方型多晶陶瓷的弹性模量与基于 Voigt，Reuss 和 Hashin Shintrikman 所预示的界限值关系图。Hashin-Shintrikman 界限由空心框表示，测得的模量假定 10%误差

基于固体的势能或余能最小化的界限值比均匀应力或均匀应变界限值更有限制，它曾由 Hashin 和 Shtrinkman 计算为

$$G^* = G_1 + 3\left(\frac{5}{G_2 - G_1} - 4\beta_1\right)^{-1} \tag{7-23a}$$

$$G^* = G_2 + 2\left(\frac{5}{G_1 - G_2} - 6\beta_2\right)^{-1} \tag{7-23b}$$

式中

$$\beta_i = \frac{-3(K + 2G_i)}{5G_i(3K + 4G_i)}$$

然后，多晶杨氏模量由合并式(7-17)和式(7-18)而得

$$E = \frac{9KG^*}{3K + G^*} \tag{7-24}$$

式中，应选择恰当的剪切模量界限值 G^*。图 7-4 是若干立方晶体材料所测得的多晶杨氏模量与上面所给出之预示界限值的比较图，所用数据列于表(7-1)和表(7-2)中。由图可见，绝大多数情况下，所预示的界限值与实测结果的一致性获得了证实。表(7-2)也给出了其它一些非立方晶体陶瓷和玻璃测得的杨氏模量值。

表 7-2 多晶和无定形陶瓷的杨氏模量

材料	E(GPa)	文献
氧化硅玻璃	74	a
硼硅酸盐玻璃	61	a
钠-钙玻璃	74	a
MgO	305	b
$MgAl_2O_4$	258	c
ZrO_2	220	d
CaF_2	160	e
ZnSe	69	f
ZnS	98	g
TiC	430	h
SiC	435	i
Al_2O_3	393	j
Si_3N_4	300	i
$BaTiO_3$	123	i

[a]Holloway(1973)；[b]Chung(1963)；[c]Stewart and Bradt(1980)；[d]Ingel 和 Lewis (1988)；
[e]Rice 等(1980)；[f]Freiman 等(1975)；[g]Marshall 等(1982)；[h]Ceramic Source(1990)；
[i]Cook(1985)；[j]Material Data Sheet of Coors Porcelain Co. (1985).

7.2.4 两相陶瓷的杨氏模量

许多陶瓷都是复相的，这类陶瓷的弹性性质都是各构成相弹性常数的加权平均值的

代表。因为单相多晶材料，为了获得模量的界限值，其常数的加权可由不同的方法进行[这方面 Christenson(1982)曾有过很好的评述]。最简单的界限值是假定固体中有均匀应变或均匀应力。因此，对于两相材料，均匀应变，此复合材料的杨氏模量的 Voigt 界限值由下式给定：

• p. 351 •

$$E_v = V_2E_2 + V_1E_1 \tag{7-25a}$$

而均匀应力，即 Reuss 界限值为

$$E_R = \frac{E_1E_2}{E_1V_2 + E_2V_1} \tag{7-25b}$$

式中，E_1，E_2 是构成相的杨氏模量，V_1，V_2 分别为体积分量。我们注意：这些界限值是分别代表平行和串联的材料。根据 Hashin 和 Shtrikman(1963)所计算的界限值要比 Voigt 和 Reuss 界限值更有限制性，他们计算的结果以复合材料的有效体模量和有效剪切模量来表示为

$$K_i^* = K_i + \frac{V_j}{1/(K_j - K_i) + 3V_i/(3K_i + 4G_i)} \tag{7-26a}$$

$$G_i^* = G_i + \frac{V_j}{1/(G_j - G_i) + [6(K_i + 2G_i)V_i]/[5G_i(3K_i + 4G_i)]} \tag{7-26b}$$

式中，i，j=1，2。杨氏模量的界限值由公式(7-24)使用合适的 K^* 和 G^* 给出。图 7-5 表示某些复合陶瓷所测得的杨氏模量作为各构成相的相对体积分量的函数，并与上述计算所得的界限值进行比较。所得的结果均处于 Hashin Shtrikman 界限值以内，虽然有些材料接近于

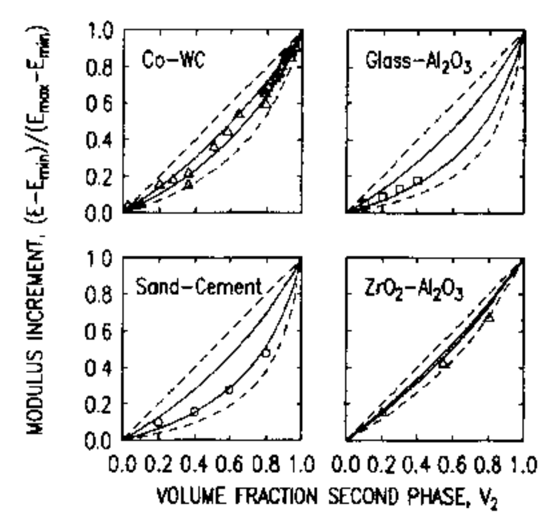


图 7-5 多晶陶瓷的杨氏模量与较刚性相的体积分量的关系。虚线表示 Voigt 和 Reuss 界限值。实线是 Hashin-Shtrikman 界限值[数据来自 Shaw 和 Uhlmann，(1971)(C，WC)，Binns(1962)(glass-Al_2O_3)，Stock(1979)(Cement-Sand)和 Lange(1975)(ZrO_2-Al_2O_3)等的资料]

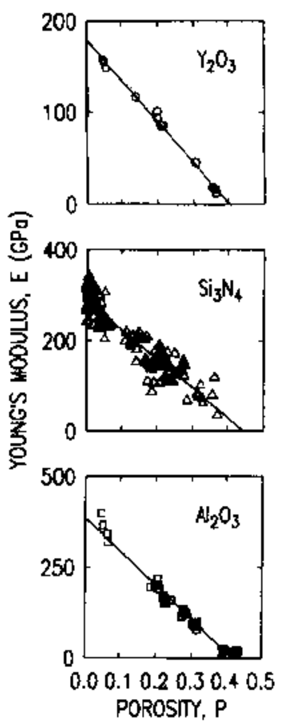


图 7-6 若干陶瓷的杨氏模量与气孔率的关系。数据来自 Marlowe 和 Wilder(1965)(Y_2O_3)，以及由 Datta 等(1989)(Si_3N_4)和 Wang(1984)(Al_2O_3)整理。实线是与这些数据的最佳线性拟合

较低值，这被认为是复合材料中某些气孔所致。

7.2.5 多孔陶瓷的杨氏模量

许多陶瓷材料往往不是完全致密的，此时材料中的第二相即为气孔，而气孔的模量为 0。对式(7-25)和式(7-26)中任意一个界限值的简要观察可表明：多孔材料比全致密材料将有较低的模量。图 7-6 表示某些陶瓷材料杨氏模量是气孔率体积分量的函数。明显可见，气孔率增加，模量普遍降低。在此情况下，仅可能算得 Voigt 和 Hashin-Shtrikman 的杨氏模量上限(Reuss 和 Hashin Shtrikman 的下限为 0)。然而，组成相模量不定的比例意味着在固体中应力和应变分布关键取决于所选气孔的形貌。因此不存在一个简单的模型，它能描述如图 7-6 所示的所有结果，并作为表征气孔体积分量的单参数函数。Dean 和 Lopez (1983)曾仔细地探讨了范围很广的各类材料的数据，以及过去提出过的许多半经验性的杨氏模量表示式，其结论是最佳拟合方程为

• p. 352 •

$$E = E_0(1 - bP) \qquad (7\text{-}27)$$

式中，E_0 是不存在任何气孔的杨氏模量，p 是气孔的体积分量，b 是经验常数，除了别的以外，它表征气孔的特征，其中包括气孔的形貌。这种线性拟合表示在图 7-6 中。Dean 和 Lopez 也指出：在某些整理的数据中所观察到的 Al_2O_3 和 Si_3N_4 之 E-P 数据，看上去有上凹趋势(图 7-6 所示)，这可能是人为现象，是由于在材料范围很宽(因此气孔的形貌也各异)的情况下所得之结果。

• p. 353 •

7.3 断　　裂

7.3.1 在原子量级下的断裂

为了研究在原子量级下的脆性断裂，对于一个单原子键，我们引用一个作用力分离函数 $F_{appl}(r)$。若取式(7-2)为负值，则我们可得

$$F_{appl}(r) = \frac{nA}{r^{n+1}} - \frac{mB}{r^{m+1}} \qquad (7\text{-}28)$$

此函数示于图 7-7。由图可见存在一个临界作用力 F_c，若超过此 F_c，则原子间的键可能不再能稳定地承受不断增加的伸长。为了估计发生此非稳定性时的临界间距 r_c(图 7-7 中最大作用力下的伸长量)，条件是使式(7-28)满足 $dr_{appl}/dr=0$，于是：对于 $n=1, m=9$，则

$$\frac{r_c}{r_0} = \left[\frac{m+1}{n+1}\right]^{1/(m-n)} = 1.22(n=1, m=9) \qquad (7\text{-}29)$$

此处曾使用了式(7-3)。由公式(7-28)表明，一种

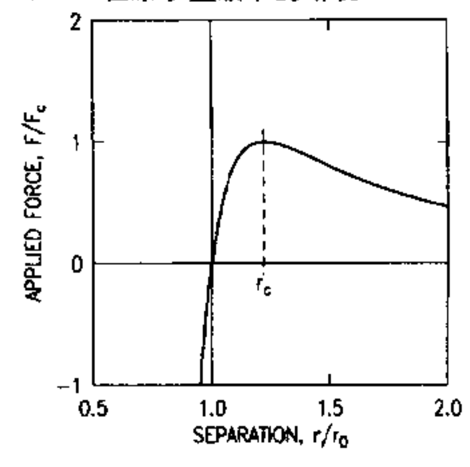


图 7-7　根据式(7-28)的 $F_{appl}(r)$ 曲线，设 $n=1$ 和 $m=9$ 为适用于离子键固体和 $F_c=F(r_c)$。原子间距 r_c 是一个临界伸长量，超过此值，键可能不再能稳定地承受一个外作用力从而发生破坏

由许多键组成的材料，为了使其在键的平面内均匀破坏，将需有约 22%的应变。表 7-3 给出了一些常见陶瓷的实测强度值：陶瓷材料典型的断裂强度约为 400MPa，而典型的杨氏模量约为 200GPa（表 7-1 和表 7-2）。因此，对于许多陶瓷，在断裂时的实得应变是 0.2% 的数量级。显然，此值远低于使原子间在垂直于断裂面方向均匀分离所需的应变值。因此，为了创造破坏键所需的条件，一定有某些应变（和应力）集中机理起着作用，从而使实际材料发生宏观断裂。

Inglis(1913)曾表明：若一个受均匀应力的固体中存在一椭圆孔（见图 7-8），则其顶尖上的应力 σ_{tip} 为

$$\sigma_{tip}=\left(\frac{2c}{b}\right)\sigma_a \tag{7-30}$$

表 7-3 若干陶瓷的强度、断裂阻力和韧性值

材料	强度 (MPa)	断裂阻力 ($J\cdot m^{-2}$)	韧性 ($MPa\cdot m^{1/2}$)	文献
玻璃				
钠-钙玻璃	140	8	0.75	a
熔融石英				
块体	90	8	0.75	b
纤维	1000	8	0.75	b
多晶体				
Al_2O_3				
$\lambda=3\mu m$	488	39	3.9	c,d
$\lambda=11\mu m$	400	36	3.3	d
$\lambda=25\mu m$	302	54	4.6	c,d
MgO	275	10	1.8	e
Y_2O_3	300	13	1.5	f
SiC	600	39	4.1	g,h
Si_3N_4	520	65	4.4	i,j
ZrO_2				
Ca-PSZ	800	500	10	k
Y-TZP	2200	125	5	k
$BaTiO_3$	124	10	1.1	c
微晶玻璃				
耐热玻璃	300	60	2.5	l,d
Macor	170	51	1.8	l,d

强度是由抛光试条或圆片测得，韧性和断裂阻力值是在显微结构具有韧化效应的条件下测得。λ是晶粒尺寸。a: Dabbs 等(1982)；b: Dabbs 和 Lawn(1985)；c: Cook 等(1985)；Cook 等(1987)；e: Davidge (1979)；f: Cook 和 Pascucci，未公开发表的工作；g: Cook 和 Roach(1986)；h: McHenry 等(1976)；i: Marshall 等(1983b)；j: Trantina(1979)；k: Swain 和 Rose(1986)；l: Fairbanks 等(1986)

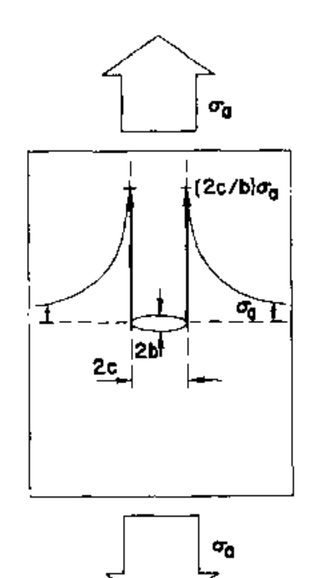


图 7-8 含有椭圆状裂纹之固体在单轴张应力下裂纹周围应力场的示意图

式中，σ_a 是外作用应力，它在远离孔处是均匀的，$2c$ 是椭圆的长轴长度，$2b$ 是椭圆的短轴长度。若我们设想此椭圆孔是极细窄，近似一个裂纹，则 $c \gg b$ 时，在顶尖处的应力集中可能是相当可观的。在许多陶瓷材料中，典型的裂纹尺寸 $c \cong 10\mu m$，而缝隙 $b \cong 25nm$。这样，应力集中约为 1000。因此，在外作用应力远低于使键发生均匀断裂所需应力时，破坏结合键的条件已经达到。所以，断裂可看成如图 7-8 及式(7-30)所示，是由于接近裂尖附近的应力和应变达到非稳定所需之相应值时，各原子键相继发生破坏。

7.3.2 断裂中的能量平衡

7.3.2.1 非稳态平衡：Griffith 方程比例关系

• p. 355 •

虽然 Inglis 的分析为断裂提供了一种机理，即由于裂尖处键的应力集中，但这种分析未遵循力学的推导，因为所产生的应力比例是不变的，即对于具有相同纵横比(c/b)的大裂纹和小裂纹都具有相同的裂尖应力，从而将预计在相同的外作用应力下破坏。裂纹尺寸和试样强度之间的关系及断裂力学的起源是由 Griffith(1920)提出的。Griffith 认为：一个含有裂纹的试样，断裂的临界条件是临界能量平衡的体现。能量平衡的前半部，是由于破坏裂纹平面上的键而引入系统的表面能。若一个试样，含有裂纹尺寸为 c，在均匀应力 σ_a 的作用下，见图 7-9，则表面能贡献 U_s 可写为：

$$U_s \propto 2\gamma c^2 = 2\gamma A \tag{7-31}$$

式中 γ 是单位面积的剩余能，与给定环境中之固体所创造的平衡表面有关(Rice，1978)，A 是裂纹面积。能量平衡的后半部分，包括系统由于存在裂纹所引起的机械位能的变化。系统的机械位能由式 $U_M = U_E - W$ 给定，式中 U_E 是固体的应变能，W 是外加载荷所作的功(Lawn 和 Wilshaw，1975)。利用 Inglis 分析，Griffith 可以表明：一个固体在均匀外加应力 σ_a 的作用下，机械位能贡献 U_M 可写成

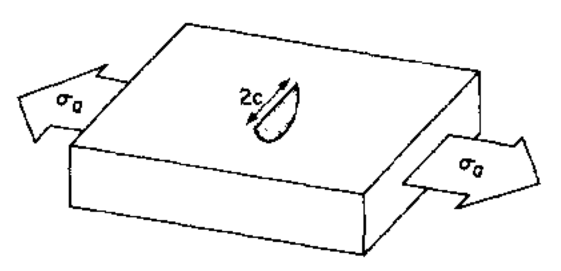


图 7-9 裂纹的特征尺寸为 c 之固体在均匀外加应力 σ_a 的作用下之示意图

$$U_M \propto -\frac{\sigma_a^2}{E}c^3 = -\frac{\psi^2\sigma_a^2}{E}A^{3/2} \tag{7-32}$$

式中，ψ 是无量纲几何参数，E 是杨氏模量。负号表示：系统的机械位能由于它的裂纹自由状态(由于试样柔度增加)而被降低。从物理意义上看，式(7-31)和式(7-32)分别代表带有裂纹面积的系统之表面能的大小，以及由于系统中材料体积受到裂纹影响之应变能的大小。

图 7-10 表示式(7-31)和式(7-32)作为裂纹面积的函数。σ_a 值被选为 σ_f，这样，系统之

总位能 $U_T=U_s+U_M$，在初始裂纹面积为 A_0 及裂纹尺寸为 C_0 处经过一极大值点，此极值点是非稳态平衡点，由于材料和环境所决定的动力学原因，在 $\sigma_a=\sigma_f$ 处，只要面积 A 有任何小的扰动，而越过 A_0，或 $A=A_0$ 处 σ_a 有小量的增加而越过 σ_f，这都将导致面积 A 加速增至较大的裂纹面积。如这一动力学过程加快，则裂纹将迅速扩展至试样的边缘，试样将被认为是破坏了。此时，应力水平 σ_f 即为试样的强度。

• p. 356 •

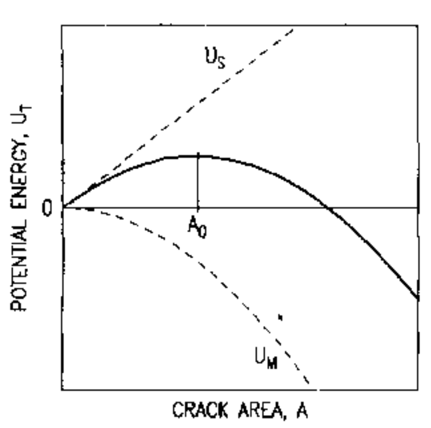


图 7-10　图 7-9 中所示的有裂纹并受应力之固体的机械位能 U_s，表面能 U_s 和总位能 U_T 的曲线。U_T 最大值代表裂纹面积为 A_0 处之固体的不平衡点

断裂阻力和机械能释放率

为了计算强度随初始裂纹尺寸的变化，必须求出非稳态平衡点随 A_0 和 σ_f 的变化，一个最方便的方法是通过与表面能和机械位能有关的形位力(Configurational Force)进行。与 U_s 有关的形位力是断裂阻力 $\mathscr{R}$，它由下式表示：

$$\mathscr{R}=\frac{dU_s}{dA} \tag{7-33}$$

此断裂阻力是定量表示抗裂纹运动的阻力。与 U_M 有关的形位力是机械能释放率 g，它最初由 Irwin(1958)首先引入，定量表示裂纹的驱动力，并由下式表示：

$$g=\frac{dU_M}{dA} \tag{7-34}$$

按式(7-33)和式(7-34)定义，考虑到平衡条件，可得

$$g=\mathscr{R}\qquad(平衡条件) \tag{7-35}$$

对于非稳态条件，可写成

$$\frac{dg}{dA}>\frac{d\mathscr{R}}{dA}\qquad(非稳态条件) \tag{7-36}$$

根据公式(7-31)和(7-33)，对于固体，可得断裂阻力

$$\mathscr{R}=2\gamma\qquad(均质固体) \tag{7-37}$$

式中 $\mathscr{R}$ 是不随裂纹长度而变的(因此是均质的)，如单晶或玻璃，根据式(7-32)和式(7-34)，在均匀张力下，机械能释放率为

$$g=\frac{\psi^2\sigma_a^2c}{E}\qquad(均匀应力) \tag{7-38}$$

式中，对于线形裂纹，$\psi=\pi^{1/2}$；对于环状裂纹，$\psi=2/\pi^{1/2}$(Tada 等，1973)。

式(7-36)之非稳定条件是在图 7-10 中 U_T 最大值时达到，面根据式(7-35)，(7-37)和式(7-38)，处于平衡条件时可得

$$\sigma_f=\frac{(2\gamma E)^{1/2}}{\psi c_0^{1/2}} \tag{7-39}$$

此式即为著名的 Griffith 方程。Griffth 使用线状预裂纹玻璃试样来验证这一预示，并由高温外推来估算 2γ。实验结果示于图 7-11(a)，此结果证实了他的能量平衡概念。能量平衡准则曾被扩展用于许多其它断裂几何条件，可使 $\mathscr{R}$ 在更接近于达到强度试验的条件下测

得。对于陶瓷材料所用的一些试样几何形状如图 7-12 所示。所有这些几何形状均被认为是非稳定的，因为在每一种情况下，均为 $dg/dc>0$（表 7-4）。上述各种试样的 $\mathscr{R}$ 或 2γ 值的测定方法均由测定扩展裂纹所需的负荷或应力的临界值、试样的裂纹长度和几何尺寸而得。Glaesemann 等(1987)根据 DCB 试样对钠-钙玻璃进行 2γ 值的测定，并预示了含有仔细表征过的椭圆状表面缺陷（因此 ψ 值为已知）的玻璃弯曲试样的强度。此预示值与实验所得的强度值非常一致，如图 7-11(b)所示。这详细地从定量方面充实了式(7-39)的 Griffith 条件。表 7-3 给出了具有均匀断裂阻力的陶瓷材料的 2γ 值，这些值是使用图 7-12 所示试样形状测得。

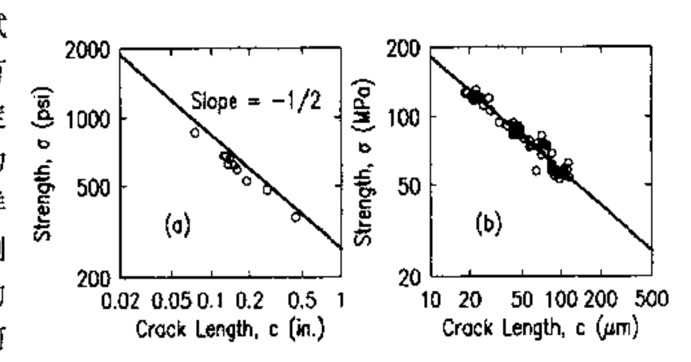


图 7-11　玻璃试样的强度-裂纹长度关系，表明符合 Griffith 方程[式(7-39)]。实线为用估算 2γ 所预示的结果，(a)数据来自 Griffith(1920)，试样表明擦痕经退火处理；(b)数据来自 Glaesemann 等(1987)，试样表面压痕经退火处理

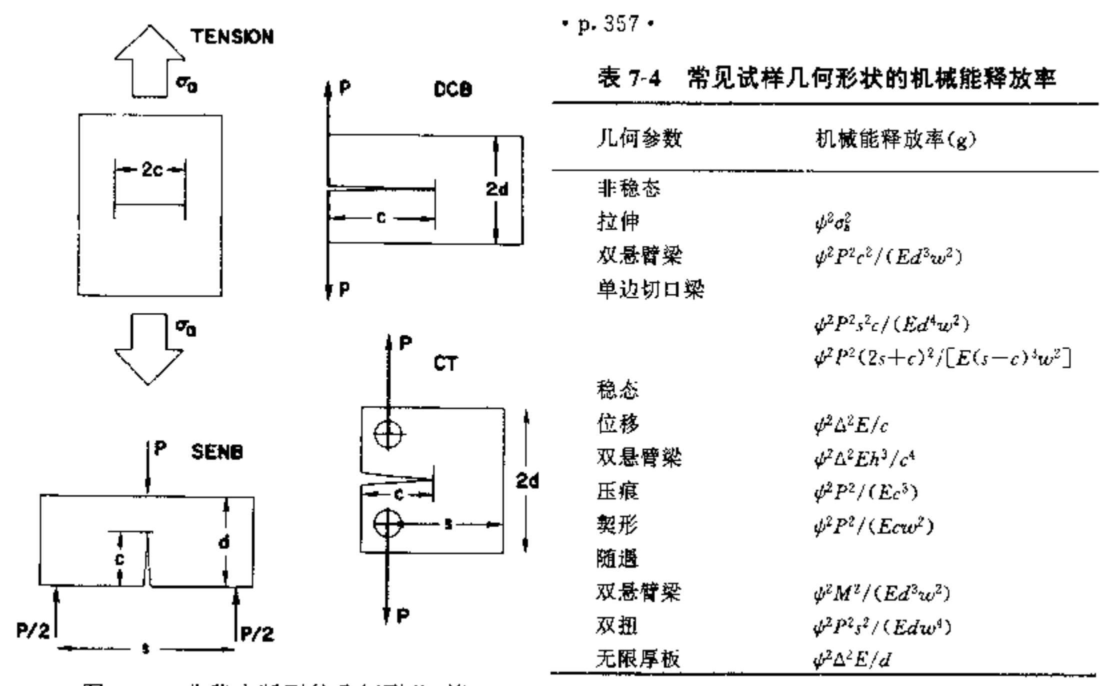


图 7-12　非稳定断裂的几何形状：简单拉伸；可控负荷双悬臂梁(P-DCB)；单边切口梁(SENB)；紧凑拉伸(CT)

• p. 357 •

表 7-4　常见试样几何形状的机械能释放率

几何参数	机械能释放率(g)
非稳态	
拉伸	$\psi^2\sigma_a^2$
双悬臂梁	$\psi^2P^2c^2/(Ed^3w^2)$
单边切口梁	
	$\psi^2P^2s^2c/(Ed^4w^2)$
	$\psi^2P^2(2s+c)^2/[E(s-c)^3w^2]$
稳态	
位移	$\psi^2\Delta^2E/c$
双悬臂梁	$\psi^2\Delta^2Eh^3/c^4$
压痕	$\psi^2P^2/(Ec^3)$
契形	$\psi^2P^2/(Ecw^2)$
随遇	
双悬臂梁	$\psi^2M^2/(Ed^3w^2)$
双扭	$\psi^2P^2s^2/(Edw^4)$
无限厚板	$\psi^2\Delta^2E/d$

试样宽度是 w，几何参数 ψ 由 Tada 等(1973)，Atkins 和 Mai(1985)，或 Fuller(1979)所给。试样尺寸及加荷方式如图 7-12，7-13，7-15 所示。

7.3.2.2　稳定平衡：Roesler 定律

不是所有的断裂几何条件都是非稳定的，有些是稳定的($dg/dc<0$)，有些是随遇的($dg/dc=0$)，而有些是以裂纹长度为函数，改变着它的稳定性。或许，稳定几何条件的最简单例子是锥形裂纹，它是由局部负荷在脆性表面上的钝接触所引起，如图 7-13 剖面图所

示。图中有其它一些稳定几何条件一起表示出。Roesler(1956)首先检验这些裂纹,证实了断裂系统可能是稳定的。这些裂纹有时也根据它们的发现者命名为 Hertz 锥形裂纹(Hertz,1882)。Roesler 认为,断裂系统的机械位能可以用应变能密度[在式(7-32)中的第一项]和体积的乘积来表示。在均匀拉伸情况下,应变能密度不取决于裂纹的长短。Roesler 使用类似于前述均匀拉伸情况的简单比例定律(Scaling laws),以表示在负荷 P 作用下的锥形裂纹,那样应变能密度就取于裂纹长度:

• p. 358 •

$$U_M \propto \frac{P^2}{c^4E}c^3 = \frac{\chi^2P^2}{A^{1/2}} \qquad (7\text{-}40)$$

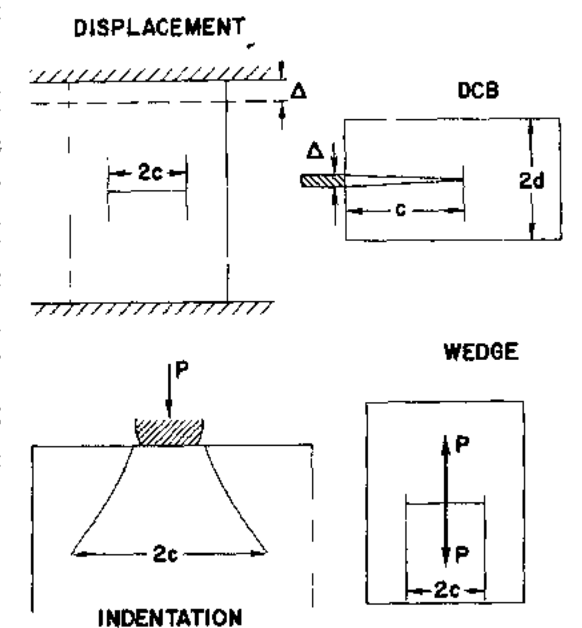


图 7-13 稳定断裂几何因子:压痕,可控位移双悬臂梁(Δ DCB),简单位移,楔形加荷

此处又一次出现应变能密度项(P/c^2 是特征应力),χ 是无量纲几何参数。图 7-14 表示式(7-31)和式(7-40)作为面积 A 的函数关系图。其中,P 值以如下方法选取:令 A_0 处 U_T 值为最小。U_T 值为最小值是稳态平衡点:若 A 相对于 A_0 有任何微小的偏离,都将导致位能的增加,而使系统回至 $A=A_0$ 处;若改变 P 值,将引起新的平衡位置的出现。此处,稳定性条件

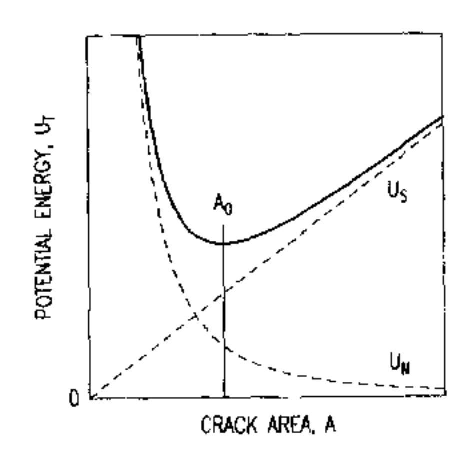


图 7-14 如图 13 含压痕裂纹受应力试样的机械位能 U_M,表面能 U_s 和总的位能 U_T 曲线图。U_T 最小值表示一个裂纹面积为 A_0 的固体所处的稳态平衡点

$$\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}A} < \frac{\mathrm{d}\mathscr{R}}{\mathrm{d}A} \qquad (\text{稳定}) \qquad (7\ 41)$$

是适用于均质材料,而式(7-34),(7-35)和式(7-37)因此导出了一个以稳态平衡裂纹长度作为接触负荷函数的表示式:

$$c_0 = \left[\frac{\chi P}{(2\gamma E)^{1/2}}\right]^{2/3} \qquad (7\text{-}42)$$

Roesler 表示:Tillet(1956)早期对钠-钙玻璃的实验结果和上述预示是一致的。表 7-4 给出一些其它常见的稳态几何因子的机械能释放率。

• p. 359 •

一些随遇断裂(Neutral fracture)几何因子的实例表示在图 7-15 中,而它们的机械能释放率也在表 7-4 中给出。研究图 7-12,7-13 和图 7-15 表明:非稳态几何因子由均匀应力或固定的加荷条件表征,稳态加荷因子由局部负荷或固定的位移条件来表征,而随遇几何因子则由比所有其它系统的尺寸都大的裂纹长度或固定力矩来表征。

7.3.3 断裂中的应力平衡

7.3.3.1 韧性和应力强度因子

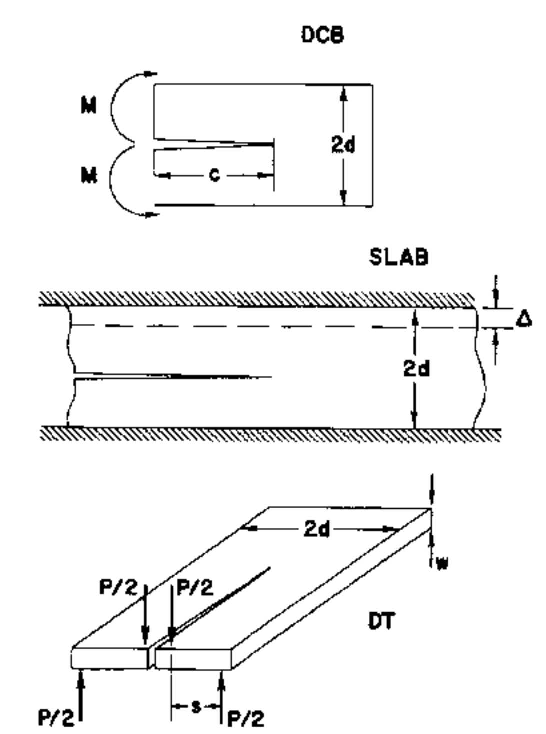


图 7-15 随遇断裂试样几何因子：双扭法(DT)；恒力矩双悬臂梁法(M-DCB)；无限大平板

为了研究韧性和应力强度因子，较方便的方法往往是使用应力平衡法而不是用上述所讨论的能量平衡方法。在应力平衡中所用的参数是应力强度因子 $\mathscr{K}$，它表征裂尖周围应力场的作用范围，它起着类似 g 的作用，作为应力场中裂纹的驱动力。一个裂尖周围起支配作用的应力场由 $r^{-1/2}$来表征(Tada 等，1973；Atkins 和 Mai，1985)。此处 r 是图 7-16 所示的径向坐标。应力强度因子被定义为此关系的幅值项

$$\sigma_{ij}=\frac{\mathscr{K}f_{ij}(\theta)}{(2\pi r)^{-1/2}} \qquad (7\text{-}43)$$

此处，应力场的半径和角度关系是可分拆开的(选用函数 $f_{ij}(\theta)$，取决于所研究的应力分量)，而此负荷的幅值和几何因子决定着 $\mathscr{K}$ 的数值(Tada 等，1973；Atkins 和 Mai，1985)。应力强度因子主要的方便在于它们的可叠加性：因为由式(7-43)所定义的应力在弹性极限内是可叠加的，所以应力强度因子可由加和个别负荷源所得的应力强度因子求得。

• p. 360 •

研究由于微小的裂纹扩张增量而在裂尖周围应力和应变场的变化，可得 $\mathscr{K}$ 与 g 的关系为

$$\mathscr{K}=(gE)^{1/2} \qquad (7\text{-}44)$$

此式为平面应力条件(在平面应变条件下，E 可由 $E/(1-\nu^2)$代替(Atkins 和 Mai，1985)。一个由表征材料在应力范围内抗断裂能力的类似于 $\mathscr{R}$ 的参数是韧性 $\mathscr{T}$，并规定有如下关系：

$$\mathscr{T}=(\mathscr{R}E)^{1/2} \qquad (7\text{-}45)$$

这样，平衡条件可写成[类似于式(7-35)]

$$\mathscr{K}=\mathscr{T} \qquad (平衡条件) \qquad (7\text{-}46)$$

而稳定性条件可写成[类似于式(7-36)和式(7-41)]

$$\frac{d\mathscr{K}}{dc}>\frac{d\mathscr{T}}{dc} \qquad (非稳态) \qquad (7\text{-}47)$$

$$\frac{d\mathscr{K}}{dc}>\frac{d\mathscr{T}}{dc} \qquad (稳态) \qquad (7\text{-}48)$$

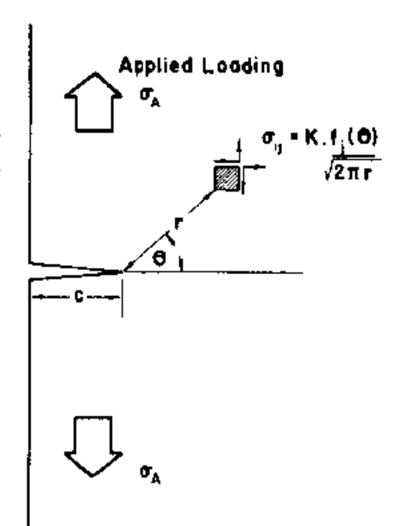


图 7-16 在裂尖处使用应力强度因子定义的坐标系统

对于均质固体，此韧性由一个不变量 $\mathscr{T}_0$ 给定

$$\mathscr{T}_0 = (2\gamma E)^{1/2} \qquad \text{(均质固体)} \tag{7-49}$$

表 7-3 给出一些常见陶瓷的韧性值。

应力强度因子由整个裂纹表面应力场的积分来确定。对于轴对称裂纹，此积分为

$$\mathscr{K} = \frac{2}{(\pi c)^{1/2}}\int_0^c \frac{\sigma(r)r\mathrm{d}r}{(c^2 - r^2)^{1/2}} \tag{7-50a}$$

对于线形对称裂纹

$$\mathscr{K} = 2\left(\frac{c}{\pi}\right)^{1/2}\int_0^c \frac{\sigma(r)\mathrm{d}r}{(c^2 - r^2)^{1/2}} \tag{7-50b}$$

上述二公式中的 $\sigma(r)$ 是整个裂纹的应力，r 是裂纹平面的坐标(tada 等，1973)。若整个裂纹上的外作用应力是均匀的，则 $\sigma(r)=\sigma_a$，而式(7-50a)和式(7-50b)可简化为

$$\mathscr{K} = \psi\sigma_a c^{1/2} \qquad \text{(均匀应力)} \tag{7-51}$$

此式由式(7-38)和式(7-44)演变而得。

7.3.3.2 递减应力场中裂纹的诱发

应力强度因子计算

在许多情况下，陶瓷断裂是由非均匀应力场决定的，特别是缺陷诱发。因此，其在递减应力场中是稳定的。这方面有许多专门实例，如膨胀性夹杂物周围的应力场，它以 r^{-3} 衰减(Swain，1975)；在表面上点接触周围的应力场，它以 r^{-2} 衰减(Lawn 和 Swain，1975)；离子交换或离子掺杂表面的应力场，以 r^{-1} 衰减(Tandon 和 Green，1990)以及热震过的表面的应力场，以 $(1-r^2)$ 衰减(Lawn 和 Marshall，1977)。对于陶瓷来说，在这样的环境下测定裂纹的特性是非常重要的。因为由合成的裂纹长度，通过式(7-39)决定试样的强度。

衰减性应力场的最简单的实例由下式表示：

$$\sigma(r) = \sigma_b\left(1 - \frac{r}{b}\right) r \leq b = 0 \qquad r \geq b \tag{7-52}$$

式中，σ_b 是在 $r=0$ 处的峰值应力，b 是长度，在此长度处应力为 0。合并式(7-50a)和式(7-52)，可导出下式(Swain，1981；Lawn 和 Evans，1977)：

$$\begin{aligned}\mathscr{K}(c) &= 2\sigma_b\left(\frac{c}{\pi}\right)^{1/2}\left(1 - \frac{\pi c}{4b}\right) c \leq b \\ &= 2\sigma_b\left(\frac{c}{\pi}\right)^{1/2}\left[1 - \frac{1}{2}\left(1 - \frac{b^2}{c^2}\right)\right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{c}{2b}\right)\sin^{-1}\left(\frac{b}{c}\right)\right] c \geq b\end{aligned} \tag{7-53}$$

• p. 361 •

此关系如图 7-17 曲线所示。我们注意：在极限 c≪b 时，式(7-53)可简化为

$$\mathscr{K} = \frac{1}{\pi^{1/2}}\sigma_b c^{1/2} \tag{7-54a}$$

此式适用于均匀应力场。在极限 c≫b 时，则公式(7-51)(即场的衰减不受裂纹影响)可简化为

$$\mathscr{K} = \frac{1}{2\pi^{1/2}}\sigma_b \frac{b^2}{c^{3/2}}$$

$$= \frac{\chi P}{c^{3/2}}(\text{Local loading}) \quad (7\text{-}54\text{b})$$

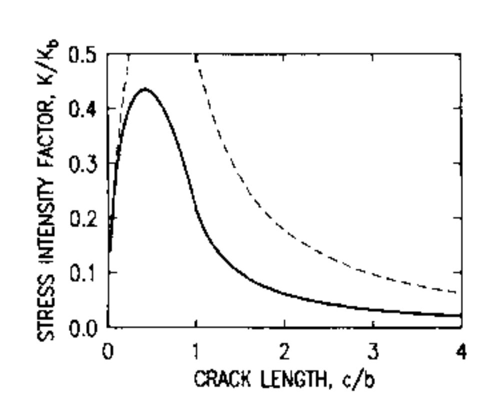


图 7-17 轴对称裂纹在递减应力场中[公式(7-53)]扩散的 $\mathscr{K}(c)$ 函数。渐近线解以虚线表示[式(7-54)]。$\mathscr{K}_b=(2/\pi)\sigma_b b^{1/2}$ 是 $c=b$ 时均匀场的值

上式适用于点负荷环状裂纹[即应力场以 $\chi P=\sigma_b\pi b^2/2$)大小的点负荷起作用,由式(7-40)导出]。式(7-54)的渐近线亦绘制于图中。总的应力强度因子表示着从式(7-54a)的非稳态应力场向式(7-54b)的稳态应力场转变。

诱发特性

现在来研究当 σ_b 大小增加时,尺寸为 c_i 的类似缺陷的裂纹特性。若 σ_b 值低于产生平衡稳定性所需的值,即在 $c=c_i$ 时,裂纹没有变化,即

$$\sigma_b < \sigma_i = \frac{\mathscr{T}}{\psi c_i^{1/2}} \quad (7\text{-}55)$$

式中,$\mathscr{T}$ 是材料的韧性。在临界应力水平 σ_i 时,原始缺陷将变得不稳定,并且其长度增加,即诱发裂纹。然而,当应力强度因子通过最大值(见图 7-17),则对于大的裂纹扩张量,裂纹扩展的驱动力开始降低,直至裂纹长度 $c=c_0$ 处,达到稳态平衡条件,这样,即式(7-53)中 $\mathscr{K}(c_0)=\mathscr{T}$。自此可见:对于给定的韧性,降低 c_i,则增加了诱发裂纹所需的应力水平 σ_i。但是,最终稳态裂纹的长度 c_0 就较大。若对于一给定的 c_i 值,降低韧性,则降低了 σ_i,并增加了 c_0。

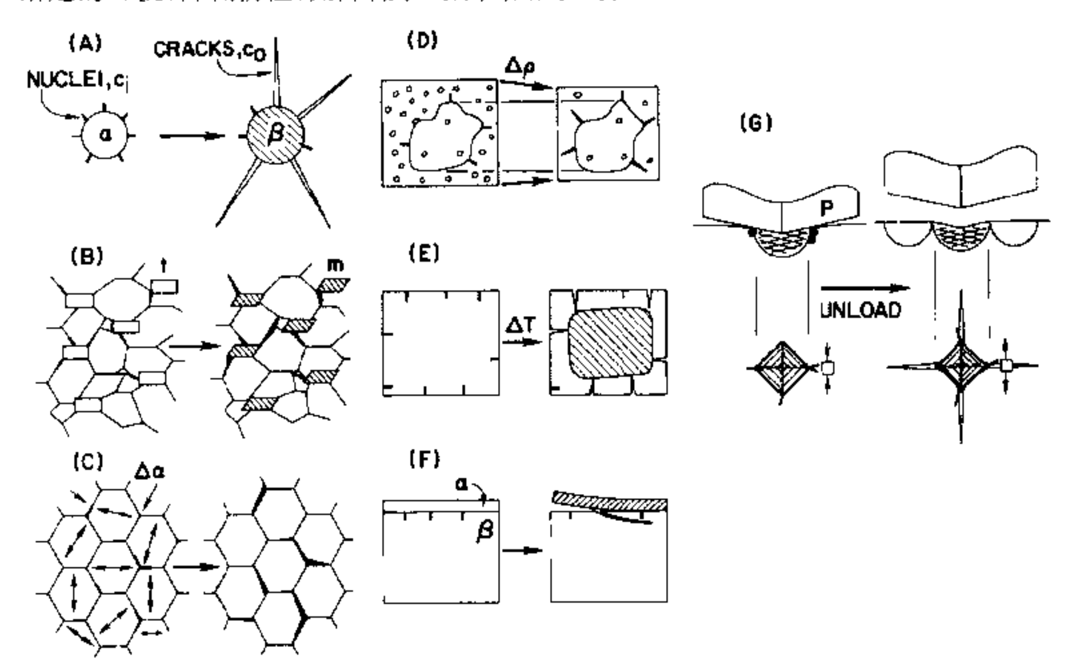


图 7-18 在陶瓷中能诱发稳态裂纹的显微结构机理示意图。(A)由于膨胀相变化或较低热膨胀系数引起的膨胀性夹杂物(材料冷却时);(B)在 ZrO_2 材料中四方-单斜相变(在冷却时或在应力下);(C)各向异性热膨胀系数或模量(材料在应力下或温度变化时),箭头表示较大热膨胀系数或较小模量的方向;(D)较致密夹杂物周围的多孔基体的烧结;(E)热震;(F)应变、模量或在薄膜和基板间之界面上热膨胀系数失配;(G)由于尖状颗粒接触或压痕

上述所介绍的基本物理学，在许多陶瓷断裂的实例中可以见到。在这些实例中，显微结构在裂纹的诱发过程中起着重要的作用。图 7-18 是这些实例的示意图。增加 σ_b 可能表示由于相变而体积增加。Swain (1981)曾研究了玻璃中膨胀性的 NiS 夹杂物周围裂纹的诱发，这些夹杂物在冷却时有相的变化[图 7-18(A)]。为了诱发裂纹，他找到一最小尺寸的夹杂颗粒，随着夹杂颗粒尺寸的增加而最终稳态裂纹的长度也增加，见图 7-19。在 ZrO_2 材料中(Green 等，1989)，四方相 ZrO_2 颗粒可相变为单斜相，并伴有体积增大和剪切应变产生，因而多晶基体周围产生了稳态裂纹[见图 7-18(B)]。从四方相到单斜相的相变可以由冷却或外加张应力而触发。

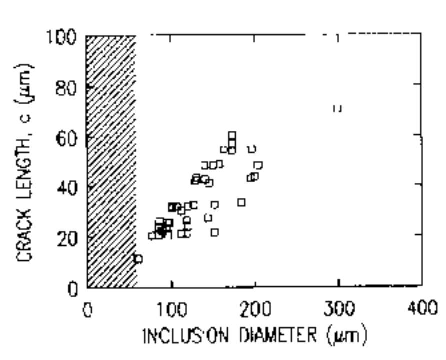


图 7-19 玻璃基体中膨胀性夹杂物 NiS 的径向裂纹长度与夹杂颗粒尺寸的关系。影线区表示夹杂物颗粒尺寸。在此尺寸下，没有见到裂纹(数据来自 Swain)(1981)

• p. 362 •

最小尺寸的影响，在多晶陶瓷由于各向异性热膨胀效应而产生的裂纹中，也被观察到[图 7-18(C)]。以 Al_2O_3 为例，为了产生微裂纹，晶粒尺寸必须大于 100μm 左右，但是，对于更为各向异性的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$材料中，只要大于 1μm 左右即可产生微裂纹(Shan 等，1989)。图 7-20 表示在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$材料中产生的微裂纹。各向异性杨氏模量的影响将类似于多晶材料在作用应力下产生裂纹的情况。

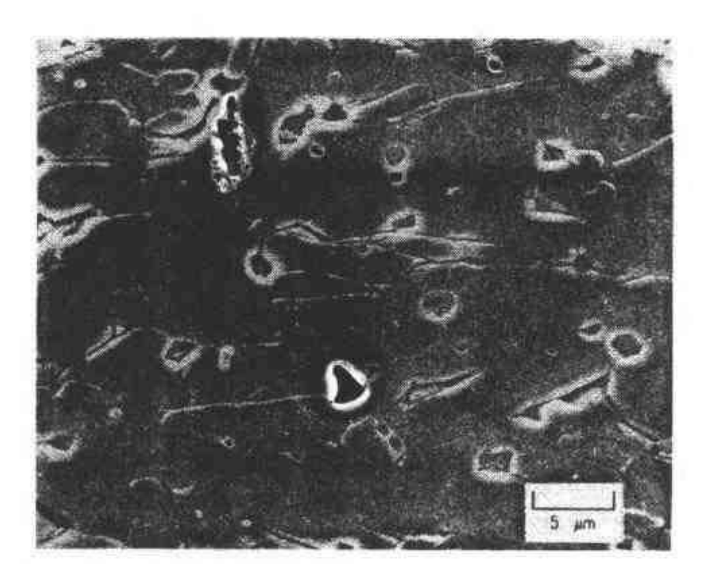


图 7 20 烧结 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的光学显微镜照片，表明在冷却时由于各向异性热膨胀系数的影线(照片由 L. C. Sterns 提供)

不同的烧结速率也可能产生应力场，它将导致稳态裂纹的诱发，这些裂纹将由略慢的致密化区辐射出[图 7-18(D)]。图 7-21 所示为 MgO 材料中所见的实例(Ostertag, 1987)。

• p. 363 •

陶瓷的温度快速降低将导致试样表面衰减式的张应力场。因为表面冷却和收缩比中心更快[图 7-18(E)]。这样，如果热震时温度降低足够快，则热震将导致稳态裂纹诱发。

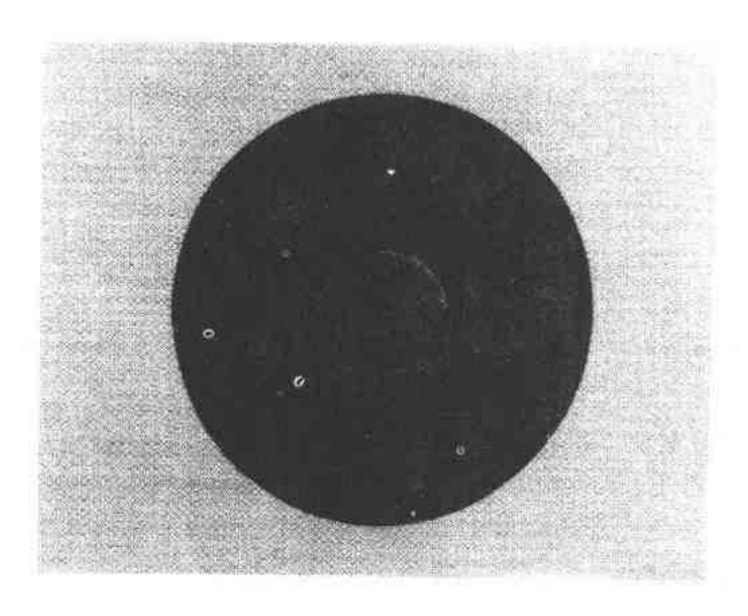


图 7-21 作为模型系统的烧结多孔 MgO 圆片试样的径向裂纹(来自 Ostertag,1987)

(例如:淬火的 Al_2O_3 或玻璃中)(Hasselman,1970;Fairbanks 等,1984)。温度降低若小于一临界值,则不会导致裂纹的诱发,因为所产生的峰值应力将达不到 σ_t 值。因此,对于温降低于某一值,热震后试样的强度预计会保持不变(因为强度受 C_i 控制),而若超过此值,则强度将显著降低,并随温降的增大而降低(因为强度受 C_0 支配)。图 7-22 表示某些 Al_2O_3 试样的强度,确证了这一预示。

非均匀热膨胀或"本征应力"的影响也可能导致受张应力的薄涂层从基板上剥离[图 7-18(F)]。当涂膜层受到应力时,可能由于脱层或其它界面缺陷而诱发裂纹,并

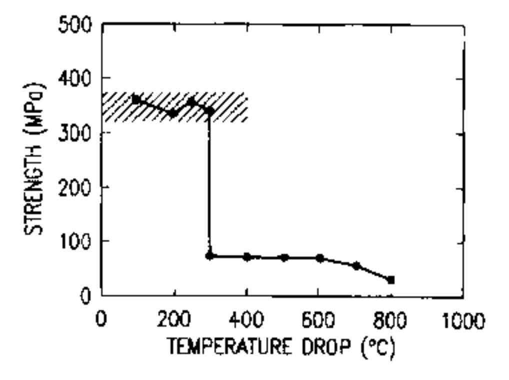
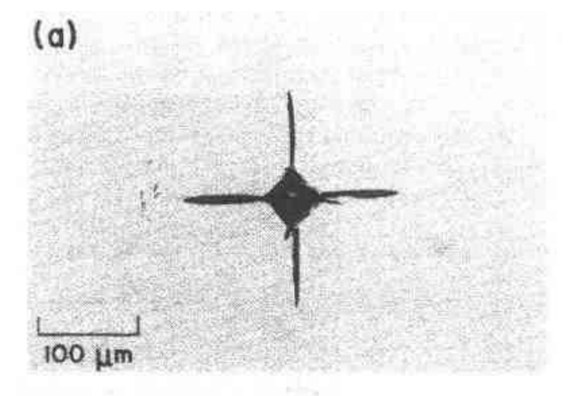


图 7-22 Al_2O_3 热震试样的强度。表明在临界温降点强度骤然下降。影线区表示未受热震的试样强度(数据来自 Hasselman,1970)



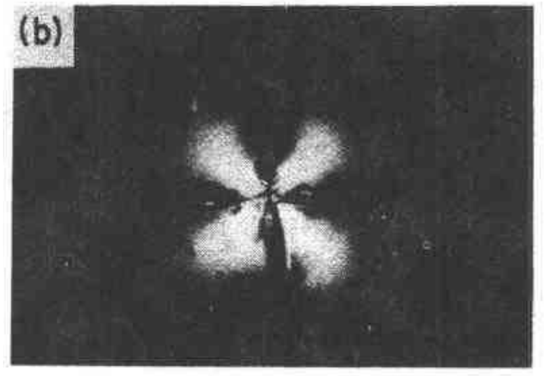


图 7-23 在钠钙硅酸盐玻璃上 Vickers 压痕的光学显微镜照片。(a)反光照片,表明径向和(次表明)横向裂纹;(b)透光照片,正交偏振光,表明与残余应力场有关的双折射

被稳定在基板中，若膜之应力足够大，则裂纹之路径将平行于界面。此时，机械能释放率成为随遇性(Hu 等，1988)。

· p. 364 ·

图 7-23 作为稳态裂纹诱发的最后一个实例，它表明尖状压头加荷到钠-钙玻璃表面上所产生的裂纹。在卸荷时，埋在弹性变形基体周围的残余变形区的应变失配，导致一个残余应力场[图 7-18(G)](Lawn 等，1980)。此点负荷应力场和残余应变失配应力场二者均随距接触点的距离而降低，并引起上面所讨论的诱发-稳定化现象。图 7-24表示这类裂纹表面痕迹的长度作为压痕负荷的函数，表明 $p^{2/3}$关系适用于点负荷环状裂纹。在尖型接触方面，还发生许多其它裂纹类型及发展的结果，这方面 Cook 和 Pharr(1990)曾作过评述。

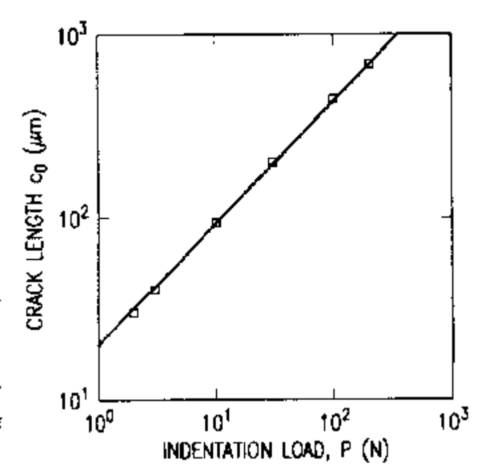


图 7-24　在钠-钙硅酸盐玻璃表面上 Vickers 压痕缺陷的径向裂纹长度与压痕负荷关系。实线斜率为 2/3，与式(7-42)一致

7.3.3.3　*外加应力场中的裂纹扩展*

一旦一个稳态裂纹由于上面所描述的各种过程之一而受诱发，则在以后的外作用应力下，试样的强度可能会下降。然而，在这种情况下，其合成的应力强度因子由支配此诱发的稳定分量和与外作用应力[式(7-51)和(7-45b)]有关的非稳定分量之总和给定：

$$\mathscr{K} = \psi\sigma_a c^{1/2} + \frac{\chi P}{c^{3/2}} \tag{7-56}$$

· p. 365 ·

与式(7-53)的应力强度因子不同，式(7-56)中应力场的复合表示 $\mathscr{K}$ 的最小值，是 c 的函数，如图 7-25 所示。对于固定的 P，此最小值的位置取决于外作用应力 σ_a 大小。在 $\mathscr{K}=\mathscr{T}$ 处所产生的最小值之外作用应力由下式给定：

$$\sigma_m = \frac{3\mathscr{T}}{4\psi c_m^{1/2}} \tag{7-57a}$$

式中裂纹长度为

$$c_m = \left(\frac{4\chi P}{\mathscr{T}}\right)^{2/3} \tag{7-57b}$$

在平衡条件下，由于作用应力增加，裂纹在 c_0 处开始，稳定地运动到 c_m，直到最大应力 $\sigma_a=\sigma_m$，系统就变为不稳定，从而引起失效。式(7-57)可写成

$$\sigma_m = \frac{3\mathscr{T}^{4/3}}{4^{4/3}\psi(\chi P)^{1/3}} \tag{7-58}$$

此式预示了：含有稳态缺陷的构件，其强度将随 P 的 $-1/3$ 指数定律关系降低。图 7-26 表示：含有 Vickers 压痕缺陷的某些脱层的强度，此强度随式(7-58)的关系而减小。图 7-26 中对于不同材料之数据的离散性是不同的 χ 和 $\mathscr{T}$ 值的反映(事实上，一旦 χ 被标定作为弹性/塑性材料变化的函数，则 $\mathscr{T}$ 就可根据图 7-26 或图 7-24 的曲线来估算(Chantikul，1981；Anstis 等，1981)。

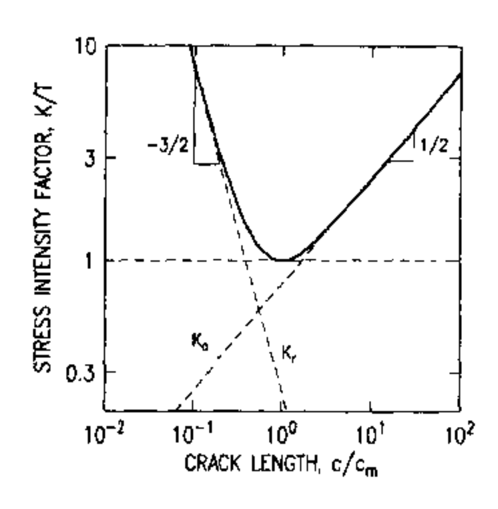


图 7-25 在均匀应力场中[式(7-56)]初始稳定裂纹扩展 $\mathscr{K}(c)$ 函数。渐近线以虚线[式(7-51)和式(7-54)]表示

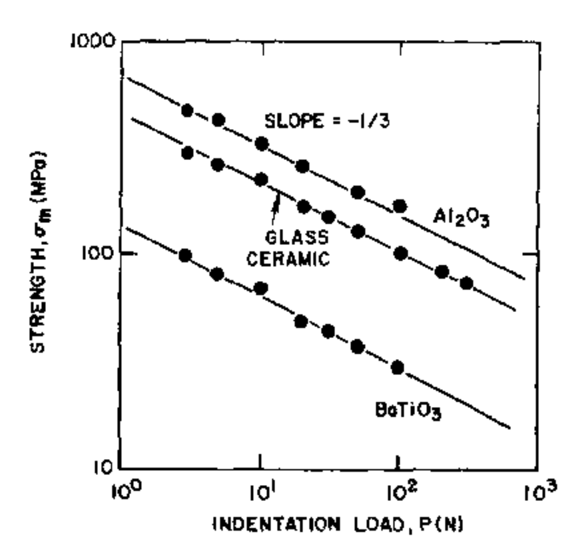


图 7-26 含有 Vickers 压痕缺陷试样的强度与压痕负荷关系。实线斜率为 $-1/3$ 与式(7-58)相符

• p. 366 •

上节介绍了大多数陶瓷材料一般的失效。支配强度的缺陷由稳定应力场的大小确定，此应力场与缺陷的产生有关：相变、尖状物接触和热膨胀失配等。然后，由处于平衡条件的系统引起稳定性变化所需之非稳定应力场的大小来确定强度。各种情况的具体细节可通过 $\chi,\psi,P,\mathscr{T}$ 等参数简单地输入系统，并明显可见：强度不是材料的一种性质，因为它取决于材料的本征变量($\mathscr{T}$)和环境或依赖于其经历的非本征变量(χ,P)，以及详细的加载几何因子(ψ)[式(7-39)和式(7-58)]。

7.3.4 断裂中的显微结构影响

7.3.4.1 参考系(Frames of Refrence)

陶瓷中裂纹扩展时，显微结构互作用的主要影响是韧化——材料的断裂阻力或韧性被提高到裂纹平面上由原子间的键合所定的水平以上。显微结构互作用引起的这种影响是由于能通量从作用负荷处到负荷接受部位而不是裂尖处的重新分布引起，或换句话说，是由于远离裂尖系统中应力的重新分布所致。在大多数情况下，能量或应力的重新分布是裂纹长度的函数，这导致了“$\mathscr{R}$ 曲线”或“$\mathscr{T}$ 曲线”效应。在这类效应中，断裂阻力或韧性在达到稳态值前是随裂纹的长度增加而增加。

当然，从裂尖处键合的观点来看，任何韧化效应是难分辨的：韧化被简单地理解为作用应力强度因子或机械能释放率的降低。因此，为了正确表征韧化过程，参考系(frames of reference)就成为非常重要的了(Mai 和 Lawn，1986；Cook，1990)。根据裂尖参考系，总的应力强度因子是下列各项的总和：由于作用负荷引起的 $\mathscr{K}_a$ 及任何显微结构影响引起的 $\mathscr{K}_\mu$，注意，$\mathscr{K}_\mu$ 是一个具有正、负号的量，若是负荷，能使裂纹闭合，则 $\mathscr{K}_\mu<0$。平衡条件由下式表示：

$$\mathscr{K}=\mathscr{K}_a+\mathscr{K}_\mu=\mathscr{T}_0 \quad \text{(裂尖系)(crack-tip frame)} \tag{7-59}$$

根据作用负荷参考系，总的韧性是本征韧性 $\mathscr{T}_0$ 和显微结构影响的总和，因此，其平衡条件为

$$\mathscr{K}_a = \mathscr{T} = \mathscr{T}_0 - \mathscr{K}_\mu = \mathscr{T}_0 + \mathscr{T}_\mu \text{(作用负荷系)} \tag{7-60}$$

对于实验学家来说，这是一个比较有用的参考系，因为，通常表征 $\mathscr{K}_a$ 的参数是直接可由实验来验证的。在大多数情况下，显微结构的影响本身表现为在整个裂尖平面内的应力分布，因此 $\mathscr{T}_\mu = -\mathscr{K}_\mu$，从而可以由应力强度因子的计算来评价显微结构对增韧的贡献。

类似的驱动力和阻力的表示法也可由能量平衡参考系进行。对于裂纹扩展，包括原子键的“初级”破坏，断裂功由式(7-37)给定，$2\gamma = \mathscr{R}_0$，其平衡条件为：

$$g = \mathscr{R}_0 \qquad \text{(裂尖系)} \tag{7-61}$$

存在显微结构韧化机理的情况下，平衡条件为：

$$g_a = \mathscr{R} = \mathscr{R}_0 + \Delta\mathscr{R} \qquad \text{(作用负荷系)} \tag{7-62}$$

· p. 367 ·

式中，$\Delta\mathscr{R}$ 表征裂纹扩展时引起的与能量吸收机理有关的显微结构特性。我们注意：在 $\mathscr{R}$ 和 g 之间，以及 $\mathscr{T}$ 和 $\mathscr{R}$ 之间的二次方关系避免了各种显微结构对断裂阻力贡献的简单关系。尤其是在作用应力系中，$\Delta\mathscr{R} \neq \mathscr{T}_\mu^2$。

在陶瓷中，起增韧作用的有二类基本的显微结构互作用，它们是带形桥联和相变，这将在下节中进行讨论。在某些材料断裂时，可能引起的其它显微结构互作用，包括裂纹偏转(由于二维裂纹途径的扰动)、裂纹弯曲(在裂纹平面上沿裂纹前沿的扰动)、微裂纹(主裂纹前沿向前诱发的裂纹)。这些作为增韧机制的互作用，曾由 Green 等(1989)和 Evans (1990)作过综评。

7.3.4.2 *带形桥联增韧*

多晶陶瓷中局部晶粒桥联

许多多晶陶瓷，由于在裂尖后面带形桥联过程而被增韧。这些桥约束了裂纹张开位移，因此降低了裂尖处的应力，或(在能量平衡参考系中)在本身变形时吸收了能量。这些桥能故意引入显微结构，如纤维复合材料情况(Marshall 等，1985)，或延性颗粒补强陶瓷(Sigl 等，1986)，或由于局部非均质性而在裂纹扩展时产生(例如弱的或较柔性的晶界区，或由于在工艺过程中所产生的残余应力的变化)(Swanson 等，1987；Swain，1986)。

多晶陶瓷如 Al_2O_3，在裂纹扩展过程中对于局部晶粒桥联尤为敏感。在一系列仔细的实验中，Knehans 和 Steinbrech(1982)在 Al_2O_3 的 SENB 试样中扩展裂纹(图 7-12)，他们发现 $\mathscr{R}$ 值增加(图 7-27)，他们在试样的裂尖后再切一裂纹，并再测定 $\mathscr{R}$ 曲线特性，他们能证明断裂阻力复原到在较短裂纹长度上所测得之值。这证实了：增韧效应是由于在裂尖后引起。Hübner 和 Jillek (1977)，Swain (1986) 及 Steinbrech 等(1983)对很多裂尖后的晶粒互锁作了观察，

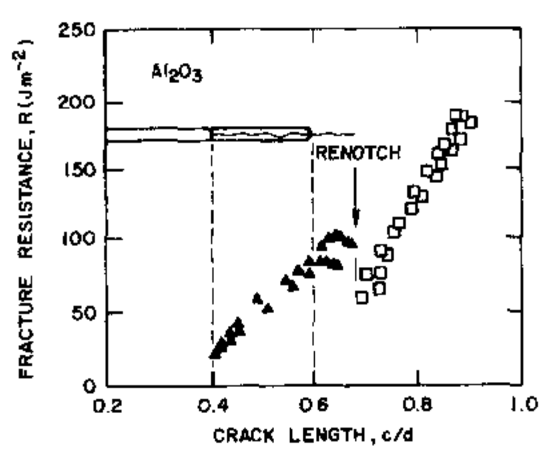


图 7-27 Al_2O_3 材料 SENB 试样的断裂阻力 $\mathscr{R}$ 作为裂纹扩张量 c 的函数。表明重新开切口会降低 $\mathscr{R}$ 的能力，证明了 $\mathscr{R}$ 增加是由于裂尖后处理所致(数据来自 Knehans 和 Steinbrech，1982)

其后详细研究证明了在氧化铝和其它一些材料中，裂尖后的带状桥联的形成和破坏的一些细节过程(Swanson 等，1987；Swanson，1988；Cook，1990)。

· p. 368 ·

两种主要类型的桥联示于图 7-28。这些桥联不是由局部未破坏的晶粒团组成[图 7-28(a)]，就是由于平行于应力场的裂纹扩展所引起的内部摩擦互锁裂纹面造成[图7-28(b)]。

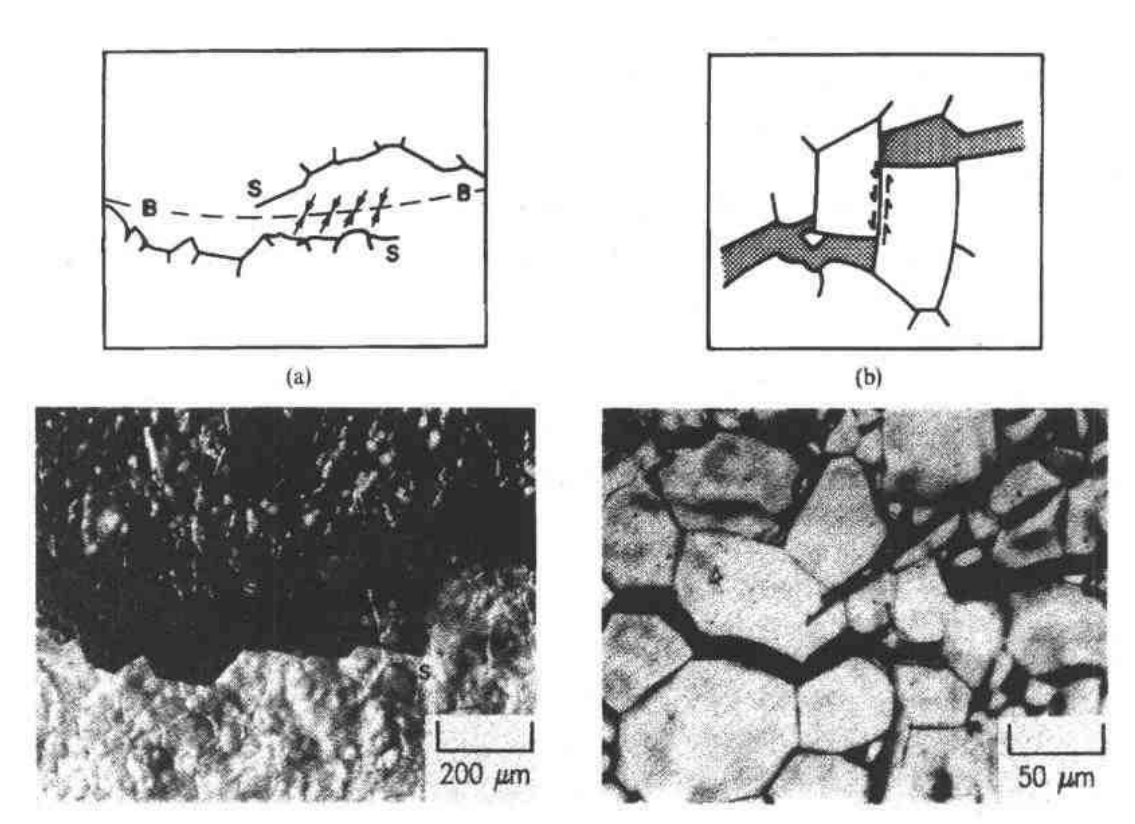


图 7-28　在 Al_2O_3 中裂尖后带状桥联的显微照片(来自 Cook，1990)。(a)非连续表面踪迹的透光显微照片，表面踪迹的两端表有符号 S，连续的次表面裂纹离开了表面，如示意图的抑制区所示。材料体内的连续型裂纹是表有 B 的虚线，在裂纹分界线上，由于桥联着的材料所施加的闭合力以箭头表示；(b)内摩擦互锁晶粒的反光显微照片。此图表示在分离的裂纹表面上由于摩擦接触所左右的闭合力

图 7-29(a)是在氧化铝和其它一些陶瓷中观察到的裂纹途径示意图。接近于裂尖的晶粒桥联了裂纹，进一步再从裂尖返回，当裂纹外形加宽，这些晶粒就与界面分离，直到距裂尖后某一距离，晶粒不是破坏就是与基体完全分离。作用在整个裂纹上的约束应力分布示于图 7-29(b)。裂纹上均分着许多桥联位置。接近裂尖处，此应力较大，因为它似乎是未破坏的晶粒和摩擦互锁的总抗力，但在裂尖后就减小。我们可将此应力分布由一个线力 σ^* 来表示，集中于裂尖后一个特征距离 δ 上，如图 7-29(c)所示。对于这类形状的应力强度因子可较好地由下式来近似表示(Cook，1987)：

$$\mathscr{K}_u = \mu\sigma^*\delta^{1/2}[1-(\delta/c)^{3/2}] \tag{7-63}$$

• p. 369 •

式中，μ 是无量纲几何常数。我们可见：在小裂纹极限中，$(1/\delta\to1)$，则韧性趋向于 $\mathscr{T}_0$，而在大裂纹极限中 $(1/\delta\to\infty)$，则韧性趋向于另一不变量（式 7-60）：

$$\mathscr{T}_\infty = \mathscr{T}_0 + \mu\sigma^*\delta^{1/2} \qquad (7\text{-}64)$$

它表征桥联作用的饱和状态。

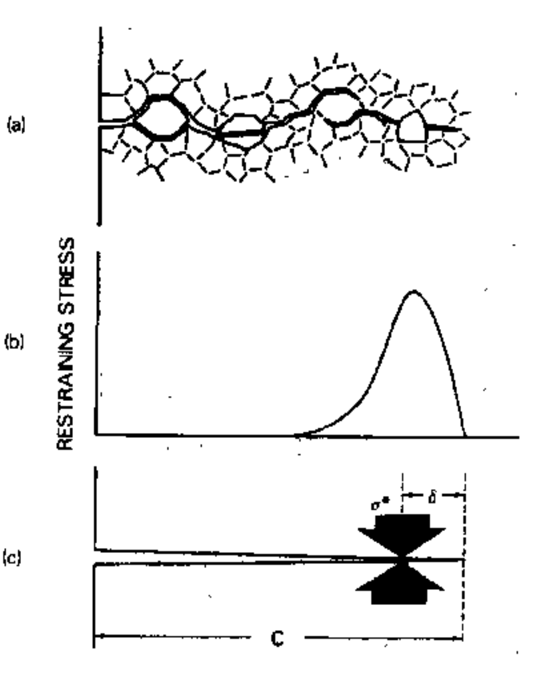


图 7-29　裂纹在带状桥联材料中的扩展。(a) 裂纹扩展示意图，表明接近裂尖处，晶粒桥联着裂纹；(b) 由于桥联所产生的约束应力；(c) 表示约束应力影响的示意图

桥联对试样强度的影响

由式(7-63)和式(7-64)所描述的材料中，一个稳定裂纹（例如压痕），受到一个外作用应力，其强度作为压痕负荷的函数，如前所述，它可由平衡的非稳定性条件推得。为了进行推导，先定义一个由下式表示的量：

$$P^* = \frac{\mu\sigma^*\delta}{\chi} \qquad (7\text{-}65)$$

它表征显微结构约束力的影响参数。因此，在大缺陷极限中 $(P\gg P^*)$，我们有常见的 $P^{-1/3}$ 关系[见式(7-58)]：

$$\sigma_m^P = \frac{3\mathscr{T}_\infty^{4/3}}{4^{4/3}\psi(\chi P)^{1/3}} \qquad (7\text{-}66a)$$

在小缺陷极限 $(P\ll P^*)$ 中，有一个与负荷无关的平稳趋向：

$$\sigma_m^0 = \frac{3\mathscr{T}_\infty^{4/3}}{4^{4/3}\psi(\chi P^*)^{1/3}} \qquad (7\text{-}66b)$$

通常，

$$\sigma_m(P) = \sigma_m^0(1 + P/P^*)^{-1/3} \qquad (7\text{-}67)$$

图 7-30 为一系列氧化铝材料所测得的与压痕负荷的函数关系。图中的强度坐标已由式(7-65)和式(7-66b)中的参数归一化。这些材料所确定的 $\mathscr{R}$-曲线趋向，反映了描述强度模型的适用性——在低压痕负荷下，强度对于引起破坏的缺陷尺寸变得极为敏感（强度恶化与图 7-26 所示的未经增韧材料的强度恶化相比较）。图 7-30 中的数据成功地用于预示如图 7-31 所示那些材料的最大强度。

• p. 370 •

延性颗粒与纤维补强

上面所讨论的特性为带形桥联基元可能韧化陶瓷之途径的一个简单实例。其基本原理是：由于在增韧带处的裂纹张开位移对增韧带施加的变形所引起的能量耗散。在断裂时能量平衡的确切处理，最好是用与路径无关的 J 积分法(Rice，1986)，特别是对于稳态阶段的裂纹扩展。这里，我们对由于带状桥联区的裂纹扩展作了能量平衡计算，表明在这样一个区域，是如何表现出它本身在能量参考系内起韧化作用的，并表明各种特意加入的桥联基元，在陶瓷增韧中是如何对变形的基本方程表现出来的。

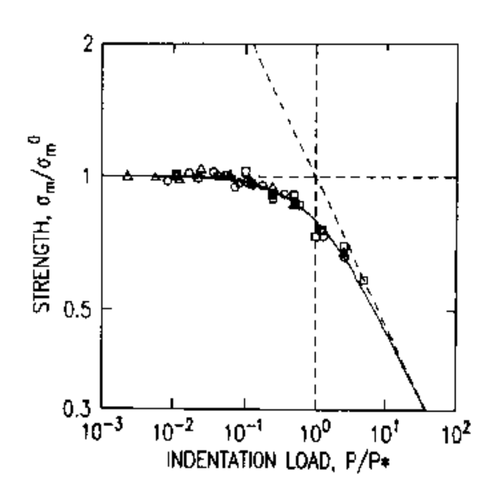


图 7-30 表面带有 Vickers 压痕缺陷的 Al_2O_3 试样的强度与压痕负荷关系。实线是式(7-67)数据的最佳拟合。虚线是式(7-66)的渐近线(数据来自 Cook,1987)

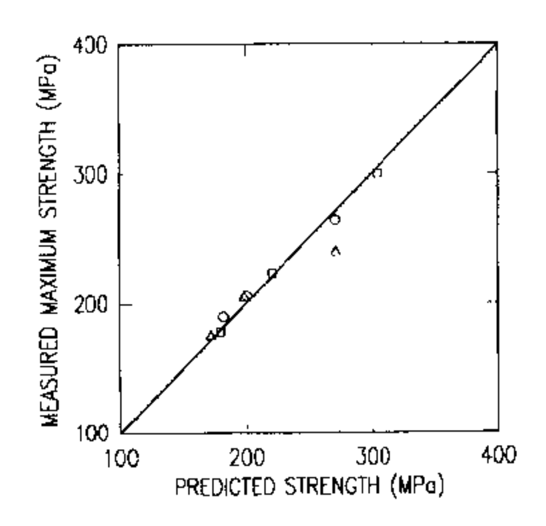


图 7-31 由图 7-30 所示之 Al_2O_3 材料测得的最大强度与根据桥联模型预示值的比较

J 积分包括应变能密度积分和沿着相当的裂纹面的开始和结束路径的附和力的积分。设裂纹口处作为环路的开端围绕试样的外边界,再回到起始点,经历了裂纹表面,如图 7-32 所示,可得

$$J_a - J_\mu - J_0 = 0 \tag{7-68}$$

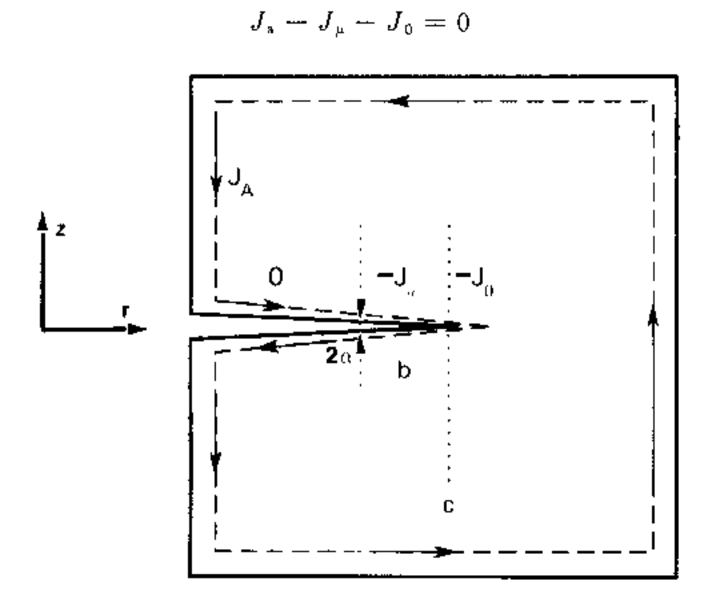


图 7-32 计算桥联带对断裂阻力贡献所用的 J-积分路径

式中,J_a 是由于作用负荷对路径的贡献,J_μ 是由于叠加的显微结构附和力的贡献,J_0 是原子间的键破坏过程的贡献。现可简单地写成:J_a 是 $g_a=\mathscr{K}^2/E$,$J_0=2\gamma_0=\mathscr{T}_0^2/E$,故现仅需估算由于韧带区的贡献即可。对于沿裂纹面的路径,不存在来自应变能的贡献,所以,J 积分可简单地以作用着的附和力一项来表示(Rice,1968):

$$J_\mu = \int_{c-b}^{c} -T\cdot(\partial u/\partial r)\mathrm{d}s - \int_{c}^{c-b} -T\cdot(\partial u/\partial r)\mathrm{d}s \tag{7-69}$$

式中，T 是在桥联区裂纹面所作用着的附和力，u 是裂纹张开位移，r 是径向坐标，ds 是路径单元。若设：附和力垂直于裂纹面，则 $T=\sigma(u)$，$ds=dr$，故式(7-69)可写成：

$$J_{\mu}=\Delta\mathscr{R}(c)=-2\int_{0}^{\alpha}\sigma(u)du \quad (7\text{-}70)$$

式中，2α 是在桥联区末端的张开角(即在 $r=c-b$ 处)。

· p. 371 ·

以裂纹长度为函数的桥联区韧化效应，显然可通过引入一个适用于桥联的基本方程 $\sigma(u)$ 和一个适用于裂纹张开的与裂纹有关的函数 $u(r,c)$，并对式(7-70)进行积分而求得。由于张开取决于韧化程度，引出了 $\Delta\mathscr{R}(c)$ 的隐含方程(Marshall 等，1985)，它一般不是解析的。然而，由于桥联过程导致断裂阻力的增加。由式(7-70)很易看出，它是正比于韧带变形基本方程的积分面积。图7-33表明，在陶瓷中有几种桥联过程的基本方程形式：延性颗粒(例如：WC-Co)(Sigl 等，1986)；脱粘的纤维(如 SiC-玻璃-陶瓷)(Marshall 等，1985)；滑移的纤维；脱粘的晶粒(如 Al_2O_3 多晶)。显然，在基本方程下，面积越大，则韧化的程度也越大。在稳态裂纹扩展阶段，桥联区末端的裂纹张开是等于使韧带破坏所需之张开。此裂纹张开是 $2\alpha=2u^*$，因此，方程(7-70)积分可明确地表示为

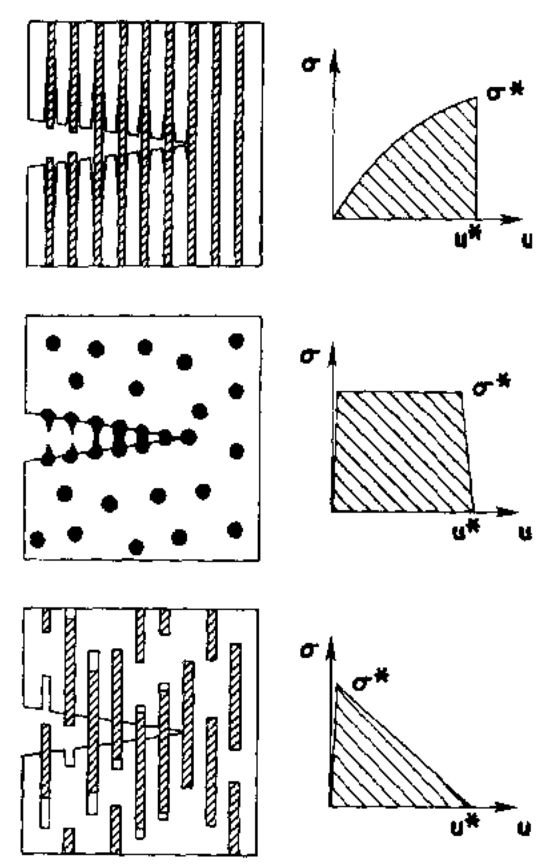


图 7-33　陶瓷桥联过程和它们的基本关系示意图：脱粘纤维，延性颗粒，滑移纤维或晶须

$$\Delta\mathscr{R}^{max}=-2\int_{0}^{u^*}\sigma(u)du=2\Gamma_1 \qquad (7\text{-}71)$$

· p. 372 ·

断裂功的最大增量是等于为了破坏韧带所需的每单位面积的功。

7.3.4.3　相变增韧

增韧机理

氧化锆陶瓷由于在裂尖前沿的相变过程而被增韧，并且自从 Garvie 等(1975)提出开创性设想以来，在这方面曾作过大量的研究，这在 Green 等(1989)的专著中有过详细的报道。若采用适当的材料制备工艺，使四方相的 ZrO_2 颗粒被保持在亚稳态，则增大裂尖应力就可以激发相变，成为稳态的单斜相。伴随此相变的是体积膨胀和剪切应变，它们起着增韧材料的作用。这种韧化，既可看作裂尖由于与应变颗粒有关的压应力屏蔽(根据应力强度因子观点)(McMeeking 和 Evans，1982)，也可以认为是由于运动着的颗粒为了按它们的基本关系变形所作的功(根据机械能释放率观点)(Marshall 等，1983a)。

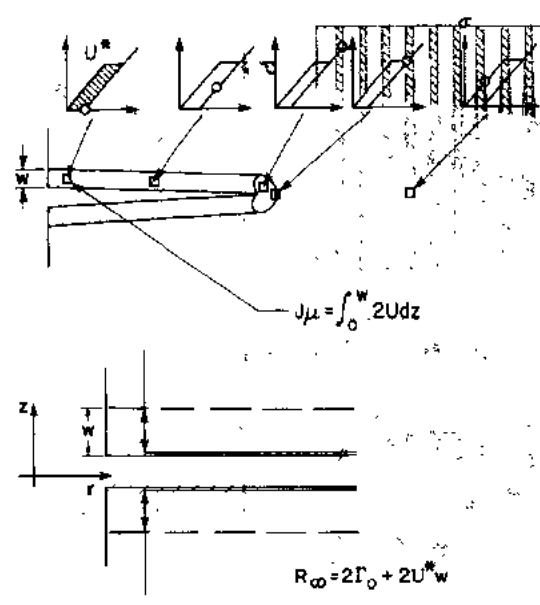


图 7-34　相变材料的裂尖作用区和尾区示意图，显示相变基元按照基本方程的运动

图 7-34 表明在裂尖周围处于各种变形状态下的颗粒。远离裂尖的颗粒(最右边)仅仅受到弹性变形，在离裂尖有一临界距离处(如心状作用区边界)，应力场达到一临界水平，这样的应力场激发了相变，并产生无应力相变应变。对于接近裂尖的颗粒(即作用区)，可能产生附加的弹性应变。在裂尖尾区的颗粒受弹性约束，而在远离裂尖(最左)的点，就无应力增量，在相变应变 ϵ^{T} 处，则颗粒不受应力。图 7-34 中自左至右与循环有关的应变能密度变化 $\mathscr{U}^{*}$ 仅仅是相变颗粒在 $\sigma(\varepsilon)$ 响应下的积分面积。

对于如图 7-32 所示的相同的 J 积分路径，在此情况下，唯一的贡献来自远尾区(图 7-34)(Rice，1968)：

· p. 373 ·

$$J_{\mu} = \Delta\mathscr{R}(c) = 2\int_{0}^{w}\mathscr{U}\mathrm{d}z \tag{7-72}$$

式中，$\mathscr{U}$ 是沿路径 $\mathrm{d}z$ 的应变能密度，w 是尾区宽度。在未明确了解变形基本方程条件下，可估算断裂阻力的最大增加值。如果全部颗粒移动通过整个沿尾区积分路径的相变循环，则式(7-72)中的 $\mathscr{U}$ 可写成：

$$\mathscr{U} = V_{f}\mathscr{U}^{*} = \int_{0}^{\epsilon^{*}}[\sigma_{L}(\varepsilon) - \sigma_{U}(\varepsilon)]\mathrm{d}\varepsilon = V_{f}\sigma^{C}\epsilon^{T} \tag{7-73}$$

式中，V_{f} 是相变颗粒的体积分量，ϵ^{*} 是在循环时达到的最大颗粒的应变，σ^{c} 是颗粒相变的平均临界应力，$\sigma_{L}(\varepsilon)$ 和 $\sigma_{U}(\varepsilon)$ 分别为基本关系的加荷和卸荷部分。在此稳态情况下，式(7-72)的积分复原到：

$$\Delta\mathscr{R}^{\max} = 2\mathscr{U}^{*}w = 2V_{f}\epsilon^{T}\sigma^{c}w \tag{7-74}$$

大多数分析均假设：在作用区边界上的临界平均应力是不变的，由于它的形式是不存在相变，这样，上面的公式一般可写成

$$\Delta\mathscr{R}^{\max} = \eta V_{f}\epsilon^{T}Ew \tag{7-75}$$

式中，E 是基本材料的杨氏模量，η 是无量纲常数($\simeq 0.2$)，它说明受约束相变过程的真实细节(Green 等，1989)。根据式(7-75)预示的 $\Delta\mathscr{R}^{\max}$ 与 w 的线性关系在实验上被遵守得相当好，如图 7-35 所示。图 7-36 表明在 ZrO_2 材料中的压痕，并可见在接触压痕周围有相变区及诱发的裂纹。

氧化锆材料中的相变增韧效应

图 7-37 表示 ZrO_2 和多晶 Al_2O_3 材料的 $\mathscr{R}$-曲线。它表明相变过程的动力，此与带状桥联提高断裂阻力相似。这种断裂阻力的提高，当然只是由于采用正确的处理工艺而得。尤其是 ZrO_2 材料长期的热处理将会降低韧化作用，因为四方相颗粒将被粗化。如果颗粒

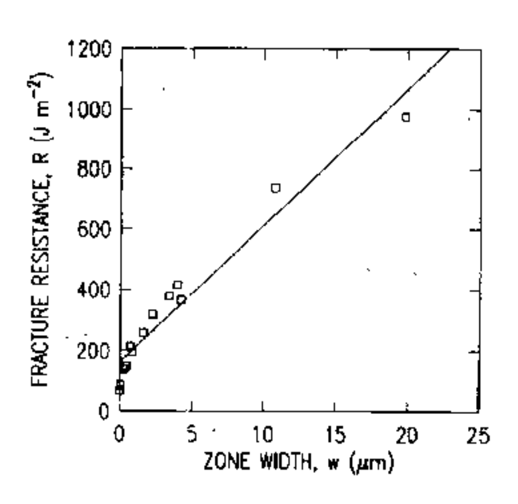


图 7-35 Mg-ZrO_2 材料断裂阻力与作用区宽度的线性关系[式(7 75)](Swain 的数据，1985)

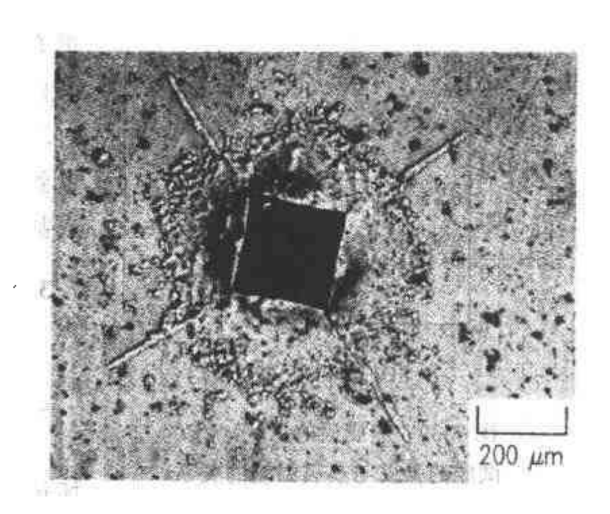


图 7-36 Y-TZP 材料中压痕缺陷的显微照片，图中表面上凸表示压痕和裂纹附近四方相向单斜相转变(照片由 L. M. Braun 提供)

变得太大，则四方相的亚稳定性就丧失(即四方相颗粒成为稳态)，从而相变和韧化将消失。

· p. 374 ·

ZrO_2 材料的 $\mathscr{R}$-曲线表明：强度特性的缺陷容限获明显的提高。图 7-38 表示二种 ZrO_2 材料的强度与压痕负荷的关系。经最佳韧化时效处理的材料表明，在最大强度以下，其强度几乎不随压痕负荷的增加而降低，然而，时效过度的材料，虽然还显示某些缺陷容限，但是增强很少，并表明强度与压痕负荷有较大的关系。

许多含有 ZrO_2 的陶瓷也显示了增加对热震的抗力。图 7-39 表示含有 ZrO_2 的 Al_2O_3 材料，其热震后的强度与 Al_2O_3 基材强度的比较。随着热震温差的增加，与基材相比，它提高了强度，并保持强度是很明显的。

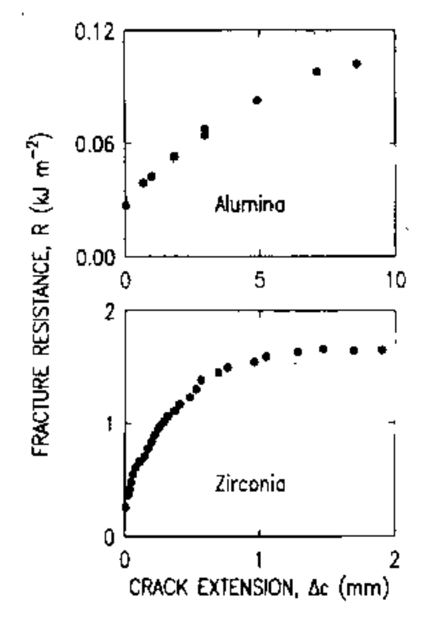


图 7-37 多晶氧化铝和部分稳定 ZrO_2 的断裂阻力与裂纹扩张量关系，表明相变过程大大增加断裂阻力的能力。Al_2O_3 的数据来自 Swain(1986)，ZrO_2 的数据来自 Readay 等(1987)

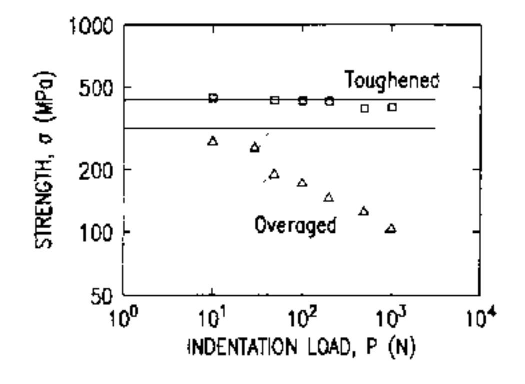


图 7-38 带有压痕缺陷的 ZrO_2 试样强度与压痕负荷关系。表明：最佳相变韧化处理的试样，有显著的缺陷容限(数据来自 Marshall，1986)

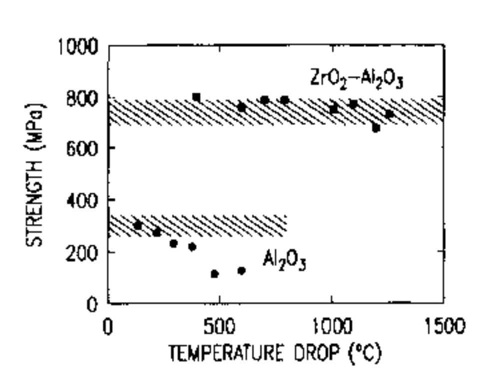


图 7-39 热震后的 Al_2O_3-ZrO_2 试样的强度与热震温差的关系，表明强度增加和热震抗力增加

再有应注意的是：时效过程是改善性能的关键。图 7-39 所示的数据是对于热震抗力最佳化的含 11.5Vol%ZrO_2 的材料，加入更多或更少的 ZrO_2 量到 Al_2O_3 基体中，将导致性能有较微弱的增加或甚至会恶化。

7.3.5 非平衡断裂

7.3.5.1 在亚稳定和稳定场中的裂纹速度

• p. 375 •

裂纹运动是一个非平衡过程，它与原子键破坏过程的基本动力学有关。如果键的破坏动力学是快的，那么，平衡系统的细微扰动都可能导致灾难性的结果：被扰动的裂纹长度超过非平衡点（图 7-10），在这样的条件下，将导致快速失效——试样破坏。然而在陶瓷中，不是所有的断裂动力学都是快得按人类时标那样继续不断，如由 Wiederhorn (1967) 实验观察到的。事实上在氧化物中，特别是在玻璃中，湿气加速裂纹扩展的一般过程是相当慢的。图 7-40 表明：钠-钙硅酸盐玻璃的可控负荷 DCB 试样，在扰动超过非稳态平衡时的裂纹扩展与时间关系。当系统由平衡态进一步运动时，裂纹速度和裂纹长度随时间而增加（表 7-4）。图 7-41 表示在类似的玻璃中，快速引入一个压痕的裂纹扩展。在此情况下，当系统运动接近平衡态时，裂纹速度随时间而降低。由于不同的环境，引起的数据离散，这是不同环境依赖性的动力学作用的象征。而

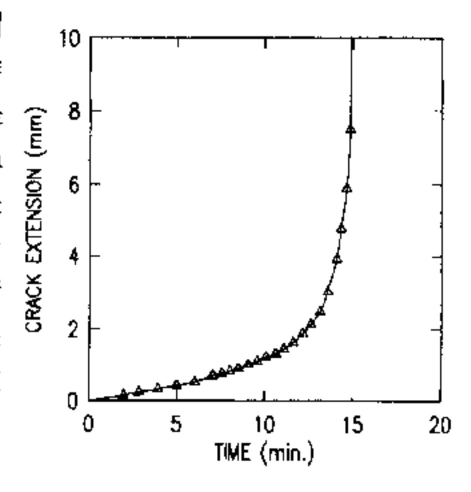


图 7-40 DCB 玻璃试样加荷超过非稳态平衡点的裂纹长度与时间的关系（时间来自 Wiederhorn，1967）

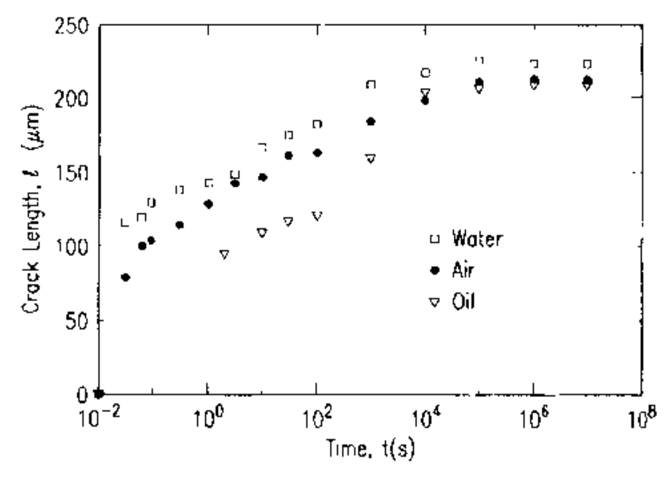


图 7-41 在钠-钙玻璃中快速引入压痕，其径向裂纹长度与时间的关系

在长时间下，裂纹长度值与环境无关的倾向是达到类似平衡点的征兆[c_0，式(7-42)]。

• p. 376 •

图 7-40 和图 7-41 分别为在非稳定和稳定场中裂纹扩展的特征。图 7-12 中非稳定几何因子的微小扰动将导致类似于增加裂纹速度(最普通的实例是简单拉伸，当动力学是快速时，则可当作是强度试验)。图 7-13 的稳定几何因子的扰动将导致降低速度，而图 7-15 的随遇几何因子扰动将导致恒定的速度。按照已知的几何参数(表 7-4)，可使用这些试样来测定 $\mathscr{R}$，而裂纹速度作为机械能释放率的函数 $\nu(g)$ 也可测定。$\nu(g)$ 曲线在非平衡断裂中起的作用与 $\mathscr{R}$ 曲线在平衡断裂中的作用类似，因为二者都与试样无关，仅反映了材料-环境的互作用。图 7-40 和图 7-41 的数据提示了 $\nu(g)$ 应是 g 的单调递增函数，并在 $g=2\gamma$ [在式(7-61)的裂尖参考系中，因为这是在键破坏动力学被确定的场合]的平衡点处是 0。

7.3.5.2 裂纹速度的动力学模型

反应和迁移过程

有两种动力学过程被认为是控制陶瓷中的裂纹速度：(i)环境物种和破坏键之间的反应动力学；(ii)环境物种对反应部位的迁移动力学。若与环境无反应，则裂纹速度预计是快速的，像陶瓷在"惰性"条件下，例如在干 N_2 气体，硅油试验所观察到的(Dabbs 等，1982；Wiederhorn 等，1982)。基于激活结点位置沿裂纹前沿运动的模型(Lawn，1975；Pollit 和 Burns，1977)给出如下的可控反应速度：

$$\nu_1 = \nu_0 \sinh[(g - 2\gamma)/(2NkT)] \tag{7-76}$$

式中 ν_0 是与结点迁移试验频率有关的标定速度，N 是在裂纹平面内每单位面积键的数目。式(7-76)在平衡点有 0 值，并可求得一个 g 值。在此 g 值时，裂纹前沿出现键的愈合和破坏键的结点数相等。基于在压力梯度下(或化学势)的环境物质向反应点流动的模型(Lawn，1974)，可给出如下可控迁移速度：

$$\nu_{\mathrm{I}} = Mg \tag{7-77}$$

式中，M 代表环境物质对反应位置的通道参数(即大的 M 值意味着在达到这反应点过程中有小的约束)。最后的速度由下式给出：

$$(\nu/\nu_1)^{2/\chi} + (\nu/\nu_{\mathrm{I}}) = 1 \tag{7-78}$$

式中 χ 是在键破坏过程中所消耗的环境物质克分子数(即反应级数)。在极限 $g \gg 2\gamma$ 时，式(7-76)取顺向反应(即键破坏)极限形式：

$$\nu_1^{\dagger} = (\nu_0/2)\exp(-2\gamma/(2NkT)) \cdot \exp(g/(2NkT)) = \nu_A \exp(g/\eta) \tag{7-79}$$

(当 $\nu \propto Ag$，或 $\nu \propto A\mathscr{K}^n$ 时，此式往往在整个极限范围内取近似式作为裂纹速度特性的经验表达式)。式(7-78)以实线表示于图 7-42 中，而式(7-77)和式(7-79)的渐近特性曲线及阈值在图中以虚线表示。

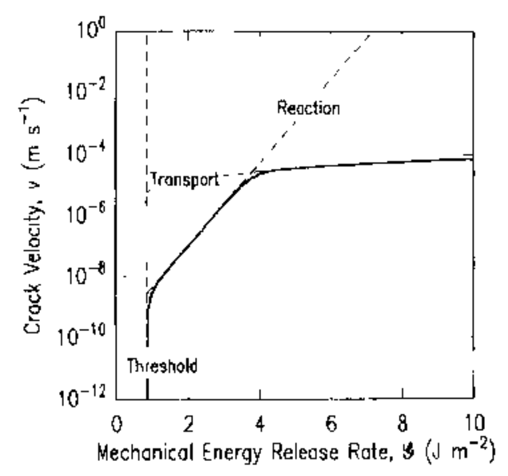


图 7-42 裂纹速度作为机械能释放率的函数，使用式(7-78)的反应和迁移模型

图 7-43 表示玻璃的某些裂纹速度，表明式(7-78)模型对于描述实验数据的能力。它显示

了三方面的特性：(a)不同的材料有各自的 $v(g)$ 响应，它反应了表面和反应化学的不同；(b)在控制反应范围内，温度增加，则裂纹速度也增加，但是有发光效应；(c)在控制迁移范围内，周围介质的粘度增加，则裂纹速度降低，若截去控制反应区，则门槛值没有变化。Wiederhorn 等(1982)曾详细地研究过最后一个问题。图 7-44 表示多晶氧化铝的某些 $v(g)$ 数据与其它一些结构材料的比较，相类似的特性也是很明显的。但是，这些数据的弯曲部分不宜采用式(7-77)简单的线性迁移模型。

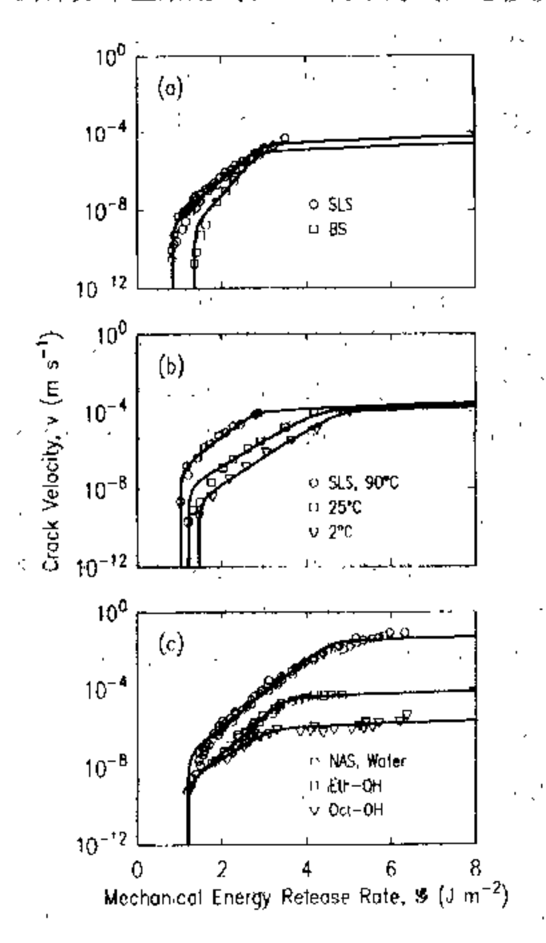


图 7-43　玻璃试样的裂纹速度数据。表明反应模型和迁移模型的吻合。钠-钙玻璃(SLS)和硼硅酸盐玻璃(BS)的数据来自 Wiederhorn 和 Bolz(1970)，钠铝硅酸盐玻璃(NAS)的数据来自 Gehrke 和 Ullner(1988)

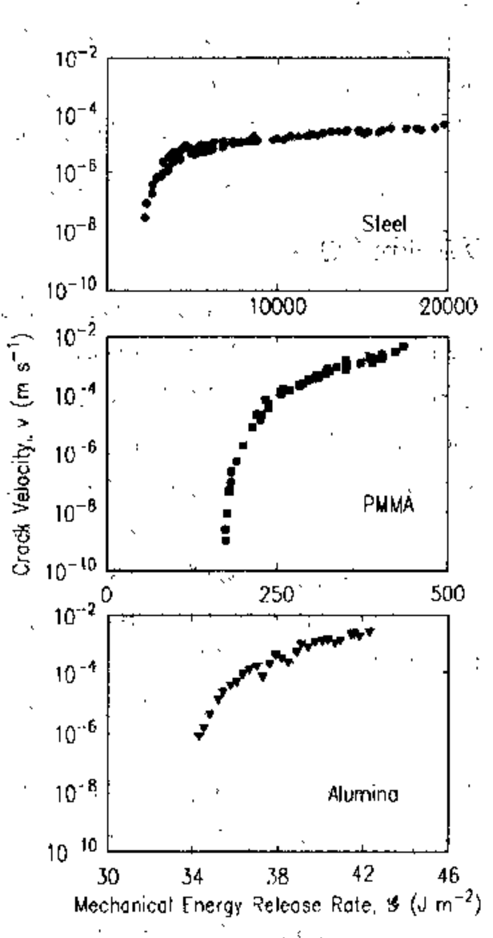


图 7-44　多晶氧化铝的裂纹速度数据(Pletka 和 Wiederhorn，1982)，PMMA 和钢(Williams 和 Evans，1973)

反应物质的约束

在氧化物(例如硅酸盐)陶瓷中，裂尖与空气中的湿气反应所发生的基本过程可由如下反应式表示：

$$H_2O + SiO_2 \rightarrow Si - OH \cdots HO - Si \quad (7\text{-}80)$$

式中,强的、初级的、离子/共价键被弱而易破坏的氢键所替代。对于 Al,Mg,Zr 等阳离子,也可预料有此类似过程。Michalske 和 Freiman(1982)曾研究方程(7-80)的反应,并提出了关于环境物质的广义约束概念,这种约束在陶瓷中可使初级键向二次键转换,因此发生慢速的非平衡断裂。Michalske 和 Freiman 设想了三阶段反应,表示于图 7-45 中:①来自反应分子的孤立电子对被吸向 Si 的位置;②当电子被转移给 Si 的同时,来自反应分子的中子被转移给桥接氧;③已转移的中子和反应分子的剩余部分之间的氢键被破坏。由于这种情况,Michalske 和 Freiman 对如下反应物质提出三种约束:

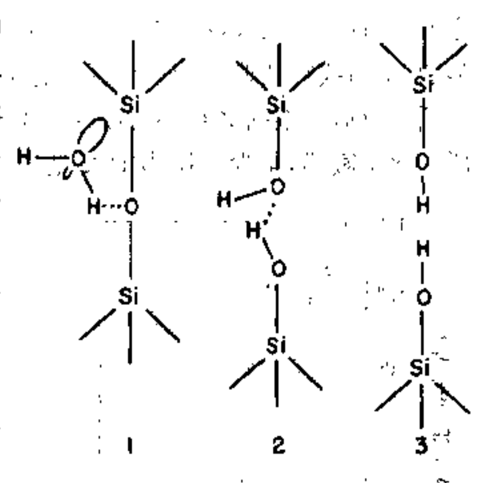


图 7-45 硅酸盐键在有水的情况下破坏所设想的三阶段反应示意图

(1) 反应物质必须具有一非结合电子对,即是能作为 Lewis 碱起作用。

(2) 反应物质必须有一活泼中子,即像 Bronsted 酸那样能起作用。

(3) 在反应分子方面,酸和碱的位置分离必须适应于 Si —O 键的长度。

基于这些约束的预示,启发了:有物质而不是 H_2O 将能增快裂纹在陶瓷中的扩展。对 NH_4,N_2H_2 和 CH_3NO 的实验确证了这些预测。而在 N_2,硝基苯,氰甲烷,乙醚和吡啶中,无此效应,并获得解释(freiman 等,1985)。

· p. 379 ·

7.3.5.3 时间相关的破坏

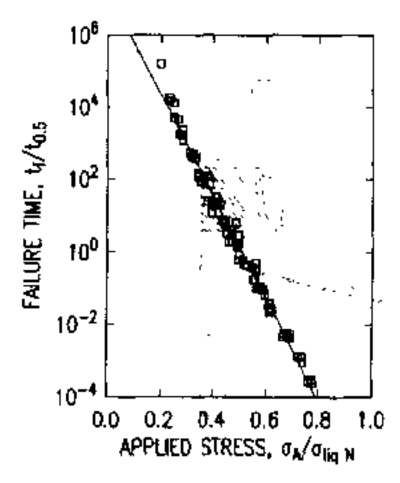


图 7-46 受擦伤玻璃的弯曲试样在水中试验的破坏时间与作用应力的关系。图中应力已被由液 N_2 中所测得的强度归一化,而寿命时间由 1/2 应力水平的寿命时间归一化[数据来自 Mould 和 Southwick(1959)]

为了破坏键,有限制的反应速率是:在非稳定场中受扰动的试样将有有限制的破坏时间。图 7-46 表示对擦伤玻璃的弯曲试样破坏时间与作用应力的函数关系示意图,随着应力增加,寿命减少很明显。图 7-47 表示某些氧化铝弯曲试样的类似曲线,试样表面有锯伤缺陷。在图 7-46 中,数据反映了图 7-48(a)所示的应力过程:作用应力直到破坏还是恒定的。在图 7-47 中,数据反映了到破坏的恒定应力速率,见图 7-48(b)。图 7-49 表示相同的多晶氧化铝试样的一些数据,这类试样表面打有压痕缺陷,为此,采用更普遍的强度与应力速率关系式作图。图 7-46—7-49 的结果和 $v(g)$ 曲线之间的联系可通过积分方程获得,这方面曾由 Fuller 等(1983)详细研究过。

循环负荷效应本质上曾在相变增韧 ZrO_2 材料中已观察到(Dauskardt 等,1987),发现这些材料在循环负荷条件下与单调或静态负荷情况相比,其寿命时间将减少(即如图 7-48 所示)。这样的效应过去未被提出过。然而,在由带状桥联增韧的多晶 Al_2O_3 中,在循环负荷下所得

之寿命时间，仅仅反映了整个应力循环$\nu(g)$曲线的积分响应(Lathabai 等，1989)。显然，材料的$\mathscr{R}$曲线特性取决于一个试样的正确应力状态，而不同的韧化机理将以不同方式依赖于循环负荷。根据 ZrO_2 和 Al_2O_3 工作的推理：相变产生的韧化由于循环效应而衰减比桥联韧化更敏感，至少对拉-拉蠕变是如此。

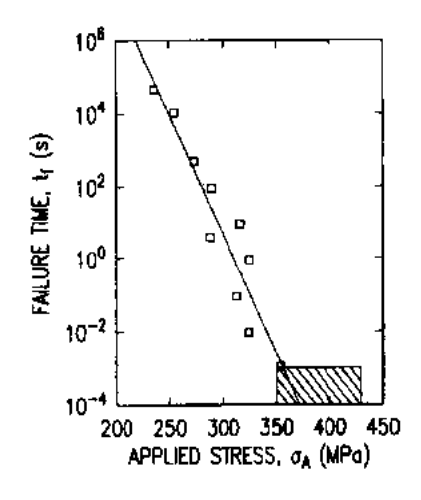
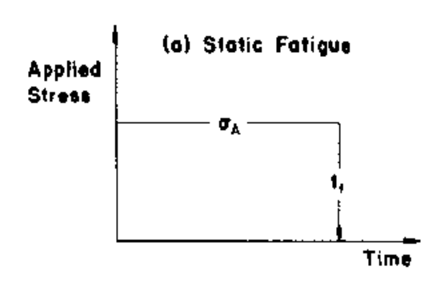


图 7-47 氧化铝试样，表面有锯伤缺陷，在水中试验的破坏时间与破坏时的应力关系。阴影带代表在惰性环境中的强度



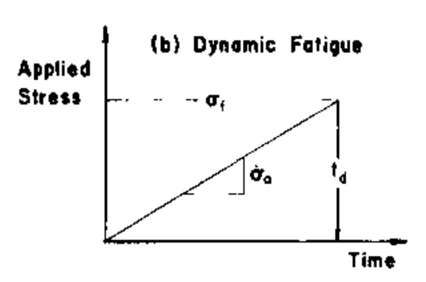


图 7-48 根据图 7-46，7-47 和图 7-49 延时断裂数据的作用应力与时间特性关系，代表了二种极端加荷情况

• p. 380 •

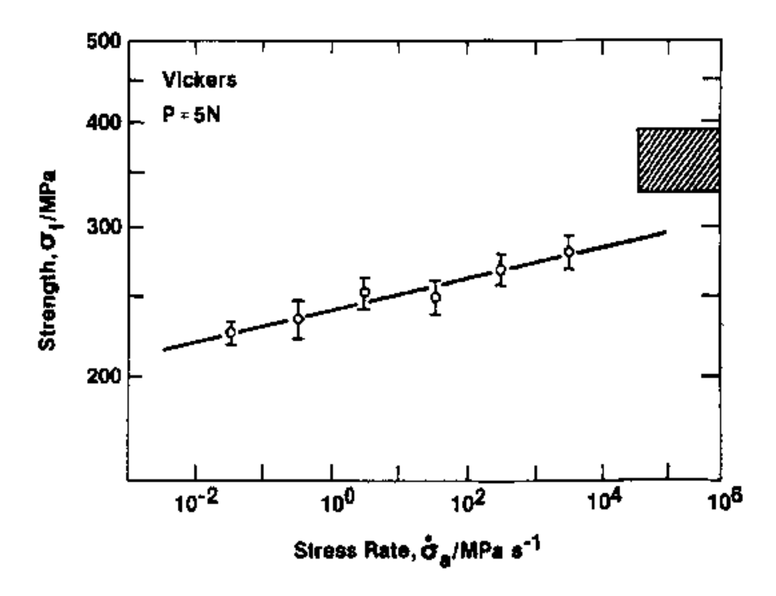


图 7-49 带有压痕缺陷的氧化铝试样在破坏时的应力(强度)与应力速率关系

7.4 塑　性

7.4.1 原子量级的滑移

正如断裂那样，塑性是由局部缺陷引起的。为了理解这一点，我们设想：在一个完整晶体中，二个原子面因均匀剪切，产生屈服应变(图 7-50)。在剪切应力作用下，一个整体的原子面在相邻面上滑移。在低的剪切应力下，原子因抵抗运动而受到弹性变形。当应力增加，原子在相邻一排原子上面上浮，在屈服点，它们处于一个非稳定位置，这个位置可能发生前后运动。如果应力再增加而超过屈服应力，则这些原子滑移而越过相邻排的原子。容易滑移或滑动就像是一排球面体滑过另一排所产生的结果。若去除应力，就产生了永久变形。

从定量上看，均匀滑移模型过高估计屈服应力和应变。若有三个密堆积的原子，如图 7-51 左边所示。设原子间距是 b，在屈服点的剪切位移是 $b/2$，则垂直此位移的原来长度是 $b\cos(\pi/6)$。这样，在屈服时的剪切应变为：

$$\gamma = (b/2)/[b\cos(\pi/6)] \approx 0.6$$

即均匀滑移模型预示屈服时的剪切应变为 60%。实际上，屈服应变大大低于 1%。显然，此模型是不适宜的，我们必须转向基于缺陷的模型，以便描述所见之形变行为。

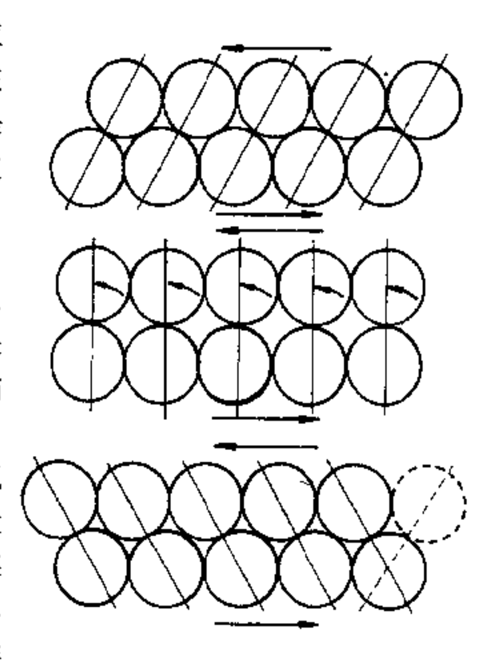


图 7-50　原子面均匀剪切示意图

虽然由图 7-50 所示的均质滑移模型在宏观意义上失效，但图 7-51 所示的形变过程必然发生。因此，在实际材料中，为了产生宏观屈服，某些局部化应变机理必然起着作用(如宏观断裂时，裂纹引起局部键破坏的应变)。图 7-52 表示这样一种局部化——一个位错是怎样产生的。位错可被设想为有一个附加的半原子面插入结构，为了驱动位错所需的剪切应变是非常小的。图 7-52 中原子面的各端远离位错芯，原子几乎是处于它们的正确的点阵位置。为了引起滑移，就需要 60%数量级的应变。然而，在位错芯处，许多键受到相当高的应变，那些原子已

• p. 381 •

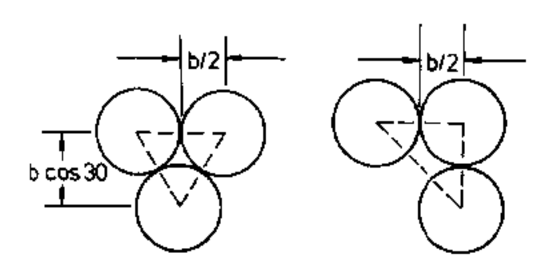


图 7-51　在均匀剪切中用于屈服应变计算的局部原子排列示意图

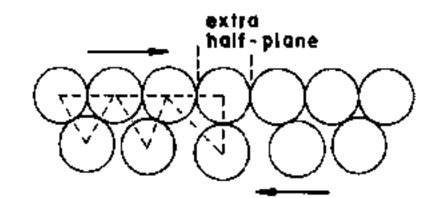


图 7-52　排成行的原子面示意图。表明在位错处局部化应变

接近于均匀滑移模型的非稳定位置。为了向左运动附加的半平面，就需小量的附加应变。这样，小的宏观应力就可能作用在整个试样上，通过位错运动而引起塑性变形，在此位错处，局部地满足键的剪切条件。由 Burggers 矢量 $\boldsymbol{b}$ 表征的局部剪切畸变，可能是垂直或平行于错了位的原子面的线，而在各自的情况下，这些位错分别被认为是刃型位错或螺型位错。

7.4.2 陶瓷中的位错滑移

7.4.2.1 固有的滑移抗力

在金属中，塑性的主要机理是位错滑移，因为晶体点阵对位错运动的固有抗力，即 Peierls-Nabarro 力较小。这主要是由于金属键是无方向的，因此，当位错从点阵的一个平衡位置向下一平衡位置运动时，运动位错的芯附近原子排列的畸变不会引起大的应变能的增加。

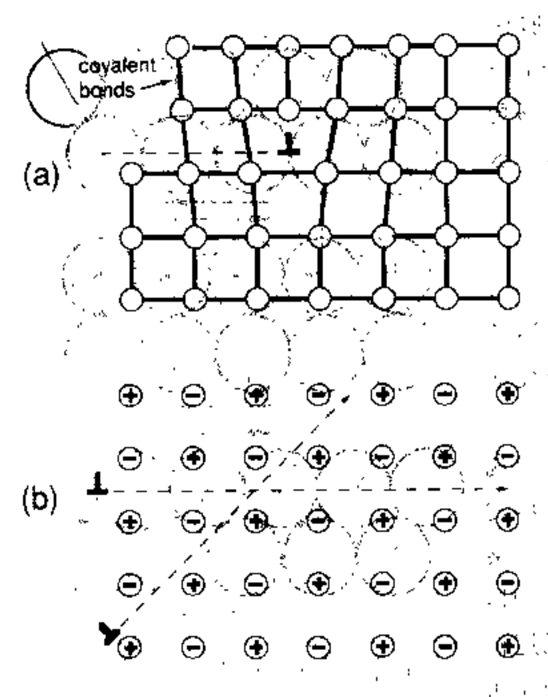


图 7-53　滑移示意图。(a)共价键材料；(b) 离子键材料(根据 Ashby 和 Jones，1986)

然而，大多数陶瓷就不同，位错滑移困难。因而，大多数陶瓷在塑性变形前均断裂，至少在室温下是如此。此抗滑移的原因可能主要从结合键及陶瓷晶体结构的复杂性方面理解。

大多数陶瓷的原子结构是共价键、离子键或二者的混合型，如图 7-53(a)所示。在共价键材料中，位错滑移本来就是困难的，因它需要破坏和弯曲这些具有强烈方向性的键。因此在陶瓷中，如金刚石、SiC 和 Si_3N_4，仅在极高的温度和应力下才能看到有滑移塑性。在离子型材料中，它形成抗滑移的静电缺陷，如图 7-53(b)所示。沿简单离子结构水平面的滑移就像使带符号的离子排列，这样，半滑移状位错芯附近的原子排列是一个高能排列。因此，仅在这些滑移系统上，滑移才是可能的。因为这些滑移系统的静电缺陷最少，如图 7-53(b)的 45°平面。

• p. 382 •

陶瓷位错滑移困难也可能是由于其晶体结构的复杂性。晶体结构被认为起着重要作用的一种材料是 α-Al_2O_3(蓝宝石)。在这种材料中，仅在温度超过 900℃时才发生显著的滑移。现在来讨论首先由 Kronberg(1957)研究过 α-Al_2O_3 的详细滑移过程。

图 7-54(a)表示 α-Al_2O_3 的结构。它由氧的阴离子平面组成。阴离子以 A-B-A-B 堆积顺序堆积成六方型排列，由铝的阳离子占领 3 2/3 的八面体空隙。在已知的阳离子半平面中，铝离子形成一有序列，但此列的相对位置在连续的铝层中被移动，以形成三个不同的阳离子平面。因此，用于描述结构的六方单元晶胞相当高，由三个阴离子面和三个阳离子面组成。

正如大多数密堆积结构那样，在密堆积面上最易发生滑移，即在基面或(0001)面上，

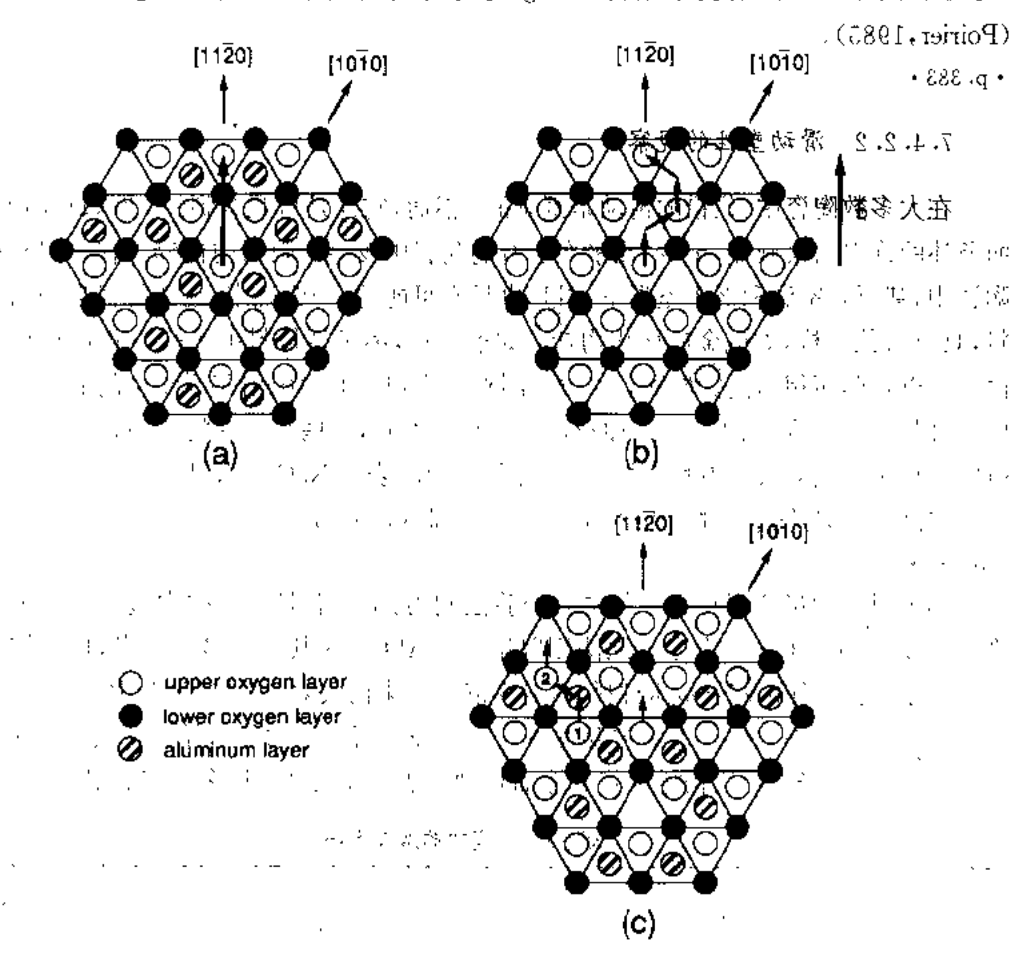


图 7-54 (a)平行于基面的氧化铝结构,表明二层氧和位于其间的铝层。大箭头表示 Bergers 矢量;(b)相应于一个位错分解成四个 1/4 部分位错的滑移步骤,按二个相邻氧平面的相对运动绘出;(c)第一个部分位错滑移阶段时的阴离子和阳离子的运动,表示二种物种在不同方向运动,因此需要协调运动(根据 Kronberg,1957)

这一滑移几何学的本质使 Kronberg 设想:在 α-Al_2O_3 的结构中,一个刃型位错将分解成四个 1/4 部分位错。其分解反应为:

$$1/3[11\bar{2}0] \rightarrow 1/3[10\bar{1}0] + 1/3[01\bar{1}0]$$

和

$$1/3[10\bar{1}0] \rightarrow 1/9[2\bar{1}\bar{1}0] + 1/9[11\bar{2}0]$$

形成部分位错相应的步序如图 7-54(b)所示。Kronberg 进一步提出:由于晶体的排列原因,部分位错的运动造成困难。此困难性的物理学原因可能是如图 7-54(c)箭头所示的原子,由于在第 1 个 1/4 部分位错前进时阴阳离子相对运动之故。注意:由于在点 1 的阴离

子位移到原来由阳离子所占的位置，阳离子必须同时位移邻近未被占领的在阴离子列中八面体位置，这样只能由阴离子 2 运动来完成。阴离子和阳离子的运动方向是不同的。为了部分位错的前进，需要二种离子物质的自动协调运动。这一过程可称为同步剪切，它在 Al_2O_3 和其它一些具有复杂结构如 $MgAl_2O_4$ 等的陶瓷中起着抗滑移的基本障碍作用(Poirier，1985)。

• p. 383 •

7.4.2.2 滑动塑性的观察

在大多数陶瓷中，位错的滑动是困难的。然而，它还是可观察到的。例如在高温下，前面所述的许多约束减缓，至少，几乎在所有的陶瓷中发生有限量的位错滑移。此外，在某些陶瓷中，甚至在室温和低于室温下，滑移也是有可能的。一般说来，这些是很强的离子性材料，具有岩盐结构，如碱金属卤化物盐。如前所述，离子型材料中滑移的 Peierls 势垒通常由于静电缺陷而相当高。然而，对于岩盐材料，在(110)[110]滑移系统上的静电缺陷不发展[如图 7-53(b)所示的 45°方向的滑移系统]。因此，一些相当纯的单晶在一较宽的温度范围内显示了相对大的滑移塑性，例如图 7-55(a)表示 NaCl 的室温应力-应变曲线，它表明在单晶中可以达到超过 20%的拉伸应变(Stokes，1966)。

• p. 384 •

晶体材料中确定滑移系统的常规经验法则为：滑移总是在结构中最小重复单元方向堆积密度最高的平面上发生。此法则曾用于 α-Al_2O_3，对其它大多数陶瓷，也能较好地适用。然而对于很强的离子晶体材料，有时因静电约束而失效。如在 NaCl 中，最高密度的平面是(100)型，但在室温下滑移主要发生在(110)面。而(100)面是可能的，但它仅在高温下发生，因高温下静电约束由于晶格膨胀而松弛。表 7-5 汇总了许多陶瓷的滑移系统。

表 7-5 陶瓷中的滑移系统

材料	晶体结构	主要滑移系统	二次滑移系统	独立滑移系统数		估计呈现二次滑移的最低温度
				主要	二次	
Al_2O_3	六方	$(0001)[11\bar{2}0]$	数个	2	2or3	$\sim0.8T_m$
BeO	六方	$(0001)[11\bar{2}0]$	数个	2	2	$\sim0.8T_m$
C(金刚石)	立方(金刚石)	$(111)[1\bar{1}0]$		5		
C(石墨)	立方	$(0001)[11\bar{2}0]$		2		
CaF_2	立方(氟化钙)	$(001)[1\bar{1}0]$	$(110)[1\bar{1}0]$	3	2	$\sim0.3T_m$
CsBr	立方	(110)[001]		3		
Cu_2O	立方	(100)[001]		3		
LiF	立方(岩盐)	$(110)[1\bar{1}0]$	$(001)[1\bar{1}0]$	2	3	$\sim0.5T_m$
KCl	立方(岩盐)	$(110)[1\bar{1}0]$	$(001)[1\bar{1}0]$	2	3	
MgO	立方(岩盐)	$(110)[1\bar{1}0]$	$(001)[1\bar{1}0]$	2	3	$\sim0.5T_m$
$MgO\cdot Al_2O_3$	立方(尖晶石)	$(111)[1\bar{1}0]$		5		
NaCl	立方(岩盐)	$(110)[1\bar{1}0]$	$(001)[1\bar{1}0]$	2	3	$\sim0.5T_m$
PbS	立方(岩盐)	$(001)[1\bar{1}0]$		3		
PbTe	立方(岩盐)	$(001)[1\bar{1}0]$		3		
β-SiC	立方(闪锌矿)	$(111)[1\bar{1}0]$		5		
β-Si_3N_4	六方	$(10\bar{1}0)[0001]$		2		

续表 7-5

材料	晶体结构	主要滑移系统	二次滑移系统	独立滑移系统数		估计呈现二次滑移的最低温度
				主要	二次	
β-SiO_2	六方	$(0001)[11\bar{2}0]$		2		
TiC	立方(岩盐)	$(111)[1\bar{1}0]$		5		
TiO_2	四方(金红石)	$(101)[10\bar{1}]$		4		
UC	立方(岩盐)	$(111)[1\bar{1}0]$		5		
UO_2	立方(氟化物)	$(001)[1\bar{1}0]$	$(110)[1\bar{1}0]$	3	2	$\sim 0.5T_m$
ZrB_2	六方	$(0001)[11\bar{2}0]$		2		

注:本表资料来自 Davidge(1979),Evans 和 Langdon(1976),Kingery 等(1976),Spracklin(1975)和 Gilman(1961)。

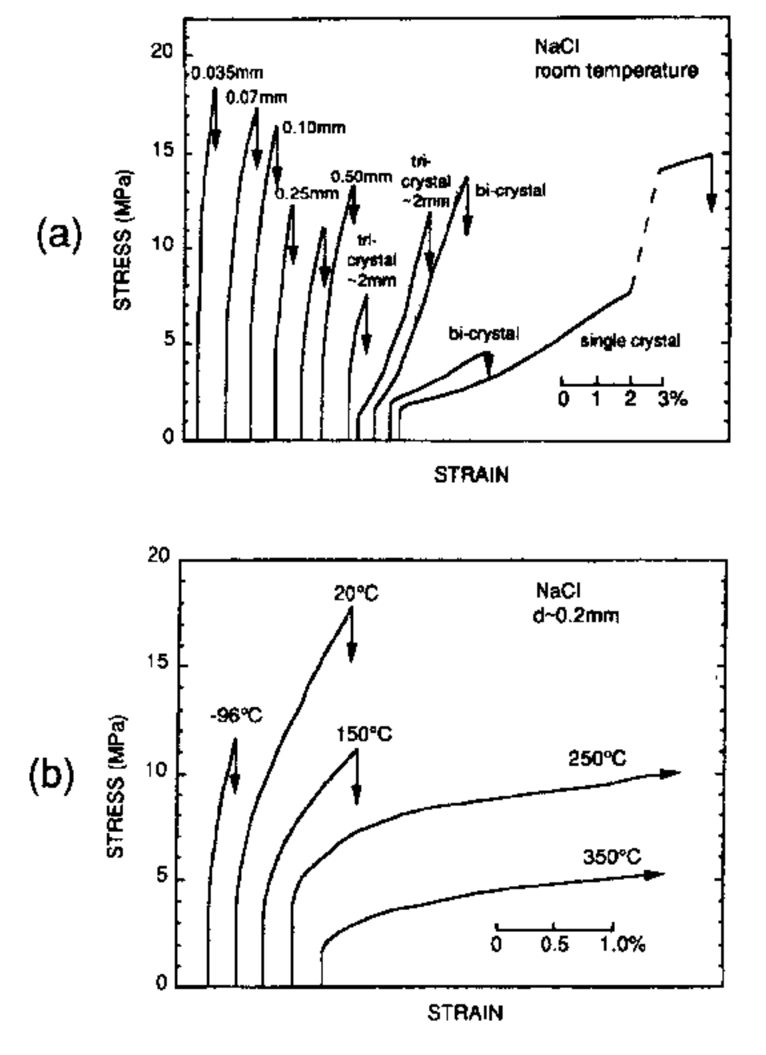


图 7-55 NaCl 的拉伸应力-应变曲线。(a)室温数据,表示晶粒尺寸的影响;(b) 固定晶粒尺寸为 0.2mm 的数据,表示温度的影响(根据 Stokes,1966)

7.4.2.3 多晶体中滑移和延性损失的极限

· p. 385 ·

图 7-55(a)所示为各种晶粒尺寸单晶和多晶 NaCl 的应力-应变曲线，它表明单晶所呈现的室温延性不能推广到多晶。其实，所有晶粒尺寸小于 0.5mm 的多晶，事实上是脆的。这种由许多陶瓷所呈现的独特行为，可由滑移的极限加以解释，而大多数金属中，不存在此极限。

通常的解释是根据 Von Mises(1928)的论点：为了使晶体材料的形状发生任何改变，必须有 5 个独立的滑移系统起作用。如果一个系统产生滑移，而此滑移又不能由其它系统上滑移的任何组合获得，则此滑移是独立的(Groves 和 Kelly，1963；1969)。此论点的基础是：一个任意的形状改变均可由应变张量的 6 个独立分量来描述(3 个法向应变和 3 个切向应变)。然而，由于滑移发生塑性变形时，其体积是守恒的，各法向应变总和必须为 0。因此，仅有 5 个分量是独立的。假设，由一个滑移系统所产生的切变确定了应变张量的一个分量值，则为了产生任意的形状改变，就需要有 5 个独立的滑移系统。根据此论点，应用于多晶材料的变形，若一晶粒改变其形状是不自由的，则在晶界上所产生的应变不相容性将引起高的局部应力并发生断裂。

· p. 386 ·

金属材料一般具有 5 个必不可少的滑移系统，因此不管是单晶还是多晶，它都是延性的。然而，正如表 7-5 表明，大多数陶瓷并非如此。至于如 NaCl 之类的岩盐材料，仅有 6 个实质上不同的(110)[110]滑移系统中的 2 个，它们在室温下能起作用。这样就解释了图 7-55(a)中延性的损失。如图 7-55(b)所示，在 200℃以上，多晶 NaCl 的延性显著增加，这与(001)[110]系统上的滑移激活相应，因它把独立滑移系统增加到 5 个。类似的脆性-延性转变在多晶 MgO(T=1700℃)(Day 和 Stokes，1966a；1966b)和多晶 KCl(T=250℃)(Stoloff 等，1963)中曾看到过。

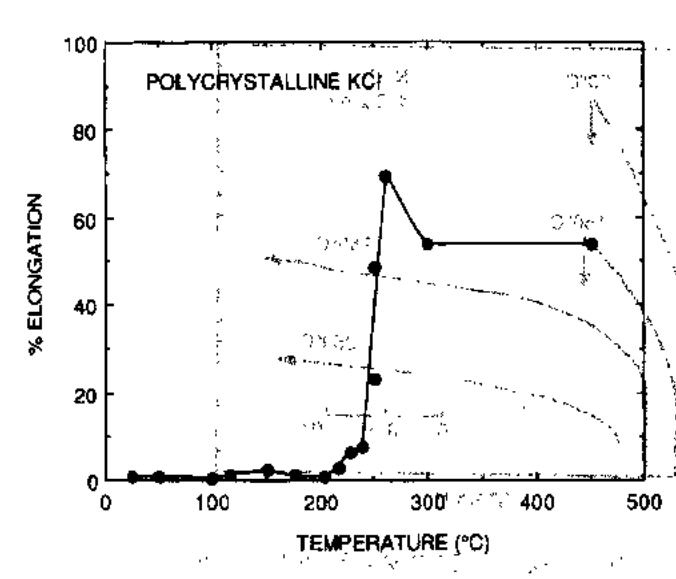


图 7-56 多晶 KCl 的延性与温度关系。表明在 250℃以上时的脆性-延性转变(根据 Stoloff 等，1963)

根据显微结构观点，由脆性向延性转变的行为，往往与波浪形前进式滑移的开始有关，即不是限制于有关单一滑移面的滑移，实例可参考 Davidge(1979)有关资料。在岩盐结构中，高温下由于二次滑移的激发，使波浪状滑移成为可能。然而，细心的研究曾表明，它不是波状滑移的开始，而是所有直线型滑移的消失(滑移限制在一窄的滑移带)，这样的滑移控制了此脆延转变(Stoloff 等，1963)。例如，多晶 KCl 在温度低于 150℃变形时，可看到明显的波状滑移。但是直线滑移持续到

250℃。并且，此后的温度与延性的显著增加有关（见图 7-56）。这启示我们：延性受裂纹成核的限制，此裂纹是由直线滑移带和晶界的互作用所产生的应力集中引起。根据此论点，Vin Mises 关于在多晶体延性丧失的解释不是完全恰当的。

7.4.2.4　溶质和杂质对位错滑动的影响

置换型溶质和杂质，即使在几个百万分之一的浓度范围，对位错的迁移率和离子型陶瓷的流变应

• p. 387 •

力都可能有重要的影响。如图7-57所示。在碱金属卤化物盐中掺杂阳离子杂质，对于杂质含量大于10×10^{-6}，其塑性流变的临界分解剪切应力有显著增加（Dryden 等，1965）。然而，增强效果的大小，在很大程度上取决于杂质相对于其基质的价数。一般的经验估计法则是：与基质同价的溶质（等价）在提供固溶液强化作用，比与基质不同价（1—2 价）的溶质的效果要小得多。例如图 7-58 中 NaCl 的数据

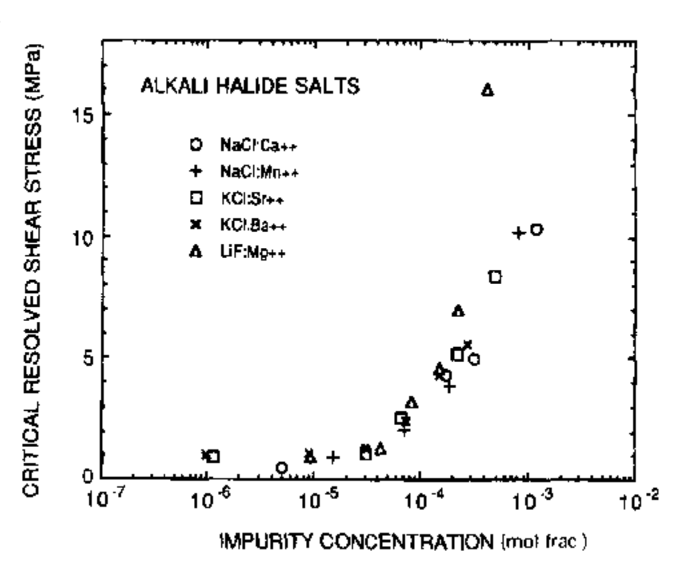


图 7-57　在碱金属卤化物盐中杂质对临界溶解剪切应力的影响

表明：二价阳离子杂质比一加阳离子杂质提供更大的强化效果（Gilman，1961）。这种差别的原因是与各自的缺陷性质有关。如图 7-59 所示：二价阳离子杂质附加到一价基质所带的额外电荷一般被形成阳离子空穴所消耗。往往此空穴和杂质与形成非对称的"四方"晶格畸变强烈地相联系，这种畸变晶格的弹性应变场与位错的强烈互作用阻碍了它的运动。另一方面，一价杂质产生球对称畸变（由于原子尺寸或弹性模量的差别），此畸变与位错不发生强烈的互作用。因此，异价杂质是更有效的增强剂。还值得提及的是溶质-空穴缺陷的络合物和位错之间有静电互作用（Gilman，1974）。但是，此互作用所提供的强化效果不如由于弹性互作用那么大（Mitchell 和 Heuer，1977）。

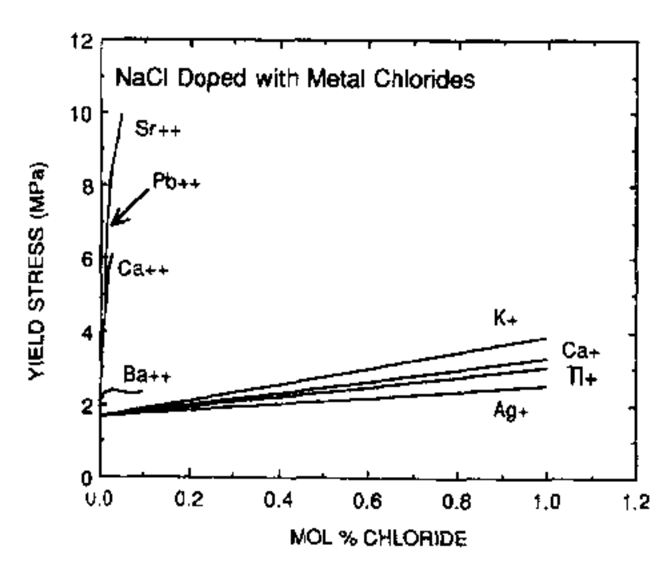


图 7-58　一价和二价阳离子杂质对 NaCl 屈服强度的影响（根据 Gilman，1961）

• p. 388 •

由于四方形缺陷引起的固溶

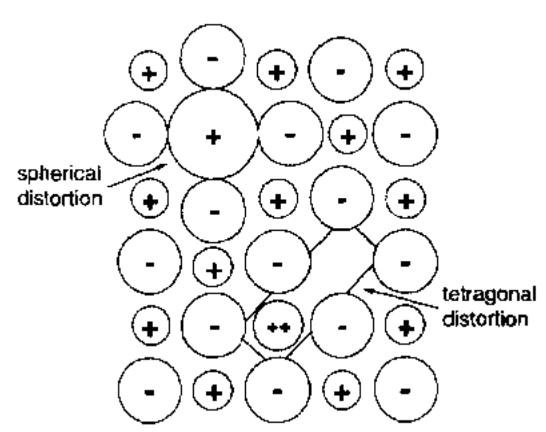


图 7-59　在离子晶体中球形和四方形畸变的示意图。四方缺陷由一个二价阳离子杂质和一个阴离子空穴组成

液强化基本理论被 Fleischer(1962,1963)所发展。在它的原始形式中,此理论考虑了:当位错通过缺陷的一个原子空隙内时,四方形缺陷和螺型位错之间的互作用。位错克服了由于热激活引起的应力障碍,这就导致强度与温度的关系为

$$\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{1/2} = 1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1/2} \qquad (7\text{-}81)$$

式中,τ 是由于位错-缺陷互作用对剪切屈服应力的贡献,T 是绝对温度。常数 τ_0 是在 0K 时的强度,由下式给定:

$$\tau_0 = G\Delta\varepsilon c^{1/2}/3.3 \qquad (7\text{-}82)$$

T_0 是材料常数。

$$T_0 = G\Delta\varepsilon b^3/(3.86\alpha k) \qquad (7\text{-}83)$$

式中,c 是缺陷浓度,G 是剪切模量,$\Delta\varepsilon$ 是四方形应变的一个度量(形式上,是由于四方形畸变所产生的纵向和横向应变之间的差),b 是伯格斯矢量的大小,k 是波尔兹曼常量,α 是一个数字常数,其值约为 14。

• p. 389 •

自从 1962 年第一次提出此理论以来,Fleischer 的理论曾被修改和完善,考虑了一些数字细节,如四方形缺陷和刃型位错的互作用,请参 Mitchell 和 Heuer(1977);Evans 和 Langdon(1976)或 Sprackling(1976)的有关资料。这些改进仅引起式(7-81)—(7-83)中的常数有些变化,但其式的基本形式仍保持相同,此理论较频繁地受到实验检验,即把理论所预示的流变应力的温度和浓度关系与实验数据比较。例如,式(7-81)的形式启示了:$\tau^{1/2}$ 与 $T^{1/2}$ 的关系曲线应是线性的。图 7-60 表明的是掺杂 $150\times10^{-6}Fe^{3+}$ 的 MgO(Singh 和

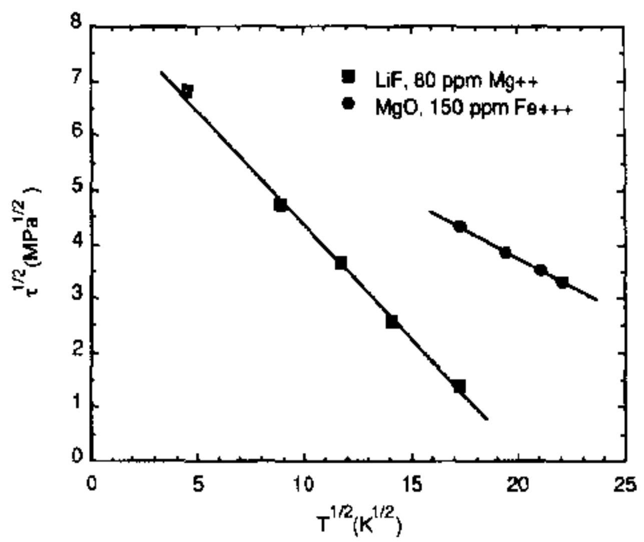


图 7-60　掺有异价阳离子的两种离子型材料的剪切流变应力与温度的关系[LiF 数据来自 Johnson(1962),MgO 数据来自 Singh 和 Coble(1974)]

Coble,1974)和掺杂 $80\times10^{-6}Mg^{2+}$ 的 LiF(Johnston,1962)的剪切流变应力与温度关系。对于许多其它材料,确实也有此直线关系。此外,还发现了流变应力与 $c^{1/2}$ 浓度关系高达很多倍,虽然有时发现指数在 1/2 和 1 之间(Sprackling,1976)。Mitchell 和 Heuer(1977)曾对理论与实验关系作了严格的评论,其结论为:Fleischer 理论修改后的模型不仅考虑了实验关系的形式,而且还考虑了它的具体数值。

在结束本章前,还应注意:对陶瓷添加溶质和掺杂还可以通过第二相的沉淀而导致强化。图 7-61 表示掺有不同量 Fe_2O_3 的 MgO 之应力-应变曲线,图中表明:强度随溶质浓度而增加,主要是由于 MgO 基体中 $MgFe_2O_4$ 的凝聚粒子沉淀所致。

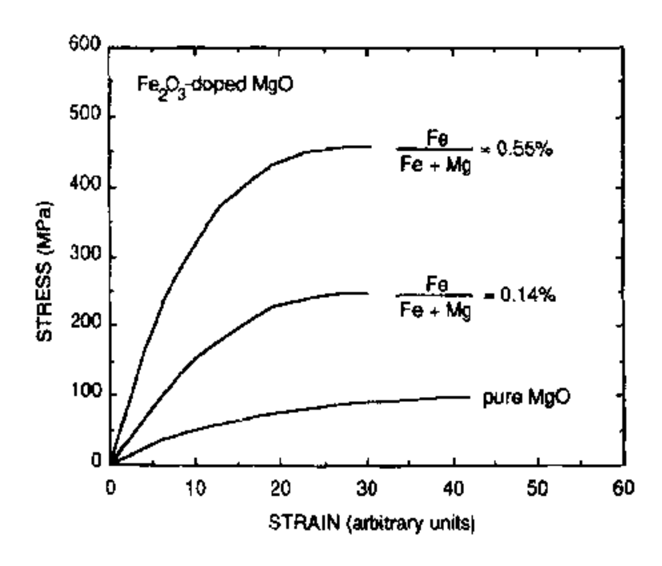


图 7-61 渗有少量 Fe_2O_3,并含有 $MgFe_2O_4$ 沉淀的 MgO 应力-应变曲线

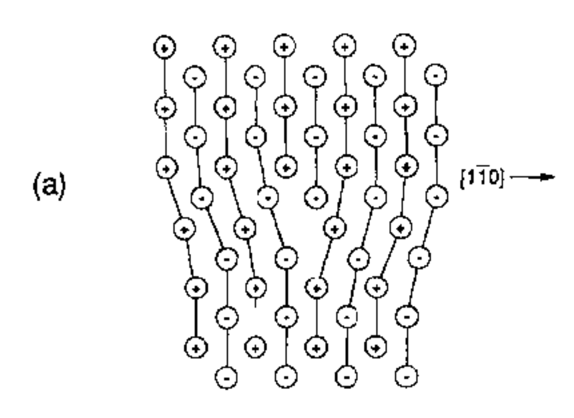
• p. 390 •

7.4.2.5 离子晶体陶瓷中的带电位错

在离子晶体陶瓷中的位错往往是带电的,这常对它们的特性有重大影响。例如:电荷的聚集降低线张力,因此,影响到塑性现象。线张力在塑性现象中极为重要,如 Frank-Read 源或 Orowan 弯曲的作用(Hirth 和 Lothe,1982)。电荷也被认为有助于提高位错芯扩散,并以此来解释碱金属卤化物盐中扩散控制高温蠕变的某些异常状况(Frost 和 Ashby,1982)。此外,带电位错和电荷缺陷之间的互作用提供了另一强化途径,按此途径,可达到固溶强化目的(Mitchell,1979)。

为了了解一个位错是怎么能带电荷的,我们可参见图 7-62(a)岩盐结构中未松弛的(110)[110]刃型位错的示意图。为了保持在位错二边的完整晶体结构(即非静电层错),位错必须有二个必不可少的附加半平面组成。如图 7-62(b)所示。这二个半平面的每一个均在一离子列处终止,而在此离子列中的电荷是在+和-之间变换的。

现在设想,从一个附加半平面的底部去除带有+e 电荷的阴离子,以便创造出二个割阶[图 7-62(b)]。由于失去了一个基本+e 正电荷,每一割阶均与一个-e/2 负电荷相缔合。同样,如去除一个阴离子,就会创造二个割阶,每一割阶荷+e/2 电荷。因此,常习惯地



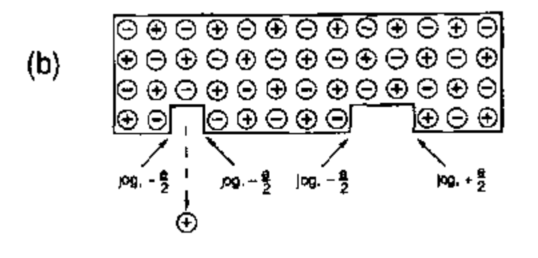


图 7-62 (a) 岩盐结构中未松弛的(110)[110]刃型位错示意图;(b) 在一个附加半平面中的荷电割阶

说,刃型位错中的割阶是荷电的,并且,如果一个位错获得一种净非平衡割阶,则此位错可被认为是荷电的。对于螺型位错,也同样可认为是荷电的(Hirth 和 Lothe,1982)。

• p. 391 •

一个刃型位错可由二种不同途径获取一个净非平衡的荷电割阶。首先,形成阳离子空位的自由能一般均小于形成阴离子空位的自由能。因此,在空位源附近,如刃型位错,当达到热平衡时,将形成阴离子空位过剩。在刃型位错上,通过晶格阳离子附到一个负的割阶上而引起阳离子空位的产生,这就使割阶的符号从 $-e/2$ 改变成 $+e/2$,一个净非平衡割阶就此发生,而位错即采集到一个正电荷。为了维持电荷的中性态,位错被负性荷电离子空位的环境所包围,这种现象,通常被称作 Debye-Hückel 云板(Eshelby 等,1958;Menezes 和 Nix,1974a)。上述论据,严格地说,仅对极纯的材料才有效,即在这些材料中,空位浓度受本征(热)空位所支配。当非本征空位占优势时,如一价离子型固体含有二价阳离子杂质,位错上的电荷就相反了。简而言之,这是由于:位错因外来平衡的阳离子空位所形成的空穴起的作用,因为负性电荷空位迁移到位错芯,并在割阶处湮灭而采集到严格负电荷。这样的位错然后被正性荷电的二价阳离子杂质环境所包围,而这些杂质对位错施加着阻力,因而降低了它们的可动性(Menezes 和 Nix,1973)。在高温下,位错上的电荷符号可能因热诱发的本征空位浓度增加而转换。发生电荷符号转换的温度被称为等电位温度,在等电位温度下,位错既不具有电荷,也不被上述的环境所包围,因此,等电位温度往往与异常的力学特性相联系,如流变应力与温度的关系曲线的局部低谷的出现(Eshelby 等,1958),以及出现异常高的应力及温度与位错速度关系(Menezes 和 Nix,1974b)。

位错可采集电荷的第二种途径是在它运动时扫除了空位(Hirth 和 Lothe,1982;Sprackling,1976)。例如,在掺杂 $14\times10^{-6}Mn^{2+}$的 NaCl 中,位错运动时采集一个大的负电荷,这或许是由于扫除了非本征阳离子空位造成(Huddart 和 Whithworth,1973)。这就产生一个可塑的诱导式静电场,此电场在变形终止后消失。

7.4.3 高温塑性

在这方面的讨论中,塑性主要从位错滑移考虑,在低温和室温下呈现塑性流变的这些陶瓷中,塑性的主要机理是位错滑移。在高温下,滑移也是重要的,但是,塑性可能由于其它热激活机理而产生。在室温下,热激活太慢而变得无甚意义。这些机理包括:扩散、位错攀移和晶界滑移。在本节中,主要通过高温蠕变来讨论产生高温塑性的机理。

7.4.3.1 蠕变试验

高温塑性往往使用蠕变试验来进行研究。在标准试验中，一个拉伸负荷作用于试样上，测定标距部分的伸长，作为时间函数。理想的试验应是：为了保持恒应力的条件，试验中负荷应是连续地变化着，因为试样的横截面在不断地变小。其基本数据是蠕变应变作为时间函数的曲线。

· p. 392 ·

图 7-63 是一个典型蠕变曲线的示意图。由图可见，曲线一般呈现三个不同的阶段。第一阶段，称为初期蠕变或瞬态蠕变，它通常但不是始终，由减速蠕变速率来表征。第二阶段，称为第二期蠕变或稳态蠕变，即蠕变速率实际上是恒定的曲线部分。第三阶段或称第三期蠕变，在此阶段中，蠕变速率加速，直到试样破坏。根据显微结构观点，第三期蠕变往往是与损伤积累相关，如内部空穴或裂纹的成核或长大。最常用的表征蠕变特性的二个参数是稳态蠕变速率 ε_{ss}和到试样破坏的时间 t_r。图 7-64 所示曲线与图 7-63 所示的正常蠕变特性有明显不同，它是单晶蓝宝石在 1000℃时的蠕变数据（Wachtman 和 Maxwell，1954）。这种 S 形曲线或反曲特性在含有低的初始位错密度的许多陶瓷中可被观察到。在曲线的开始段，蠕变率的加速是由于位错的快速增殖。

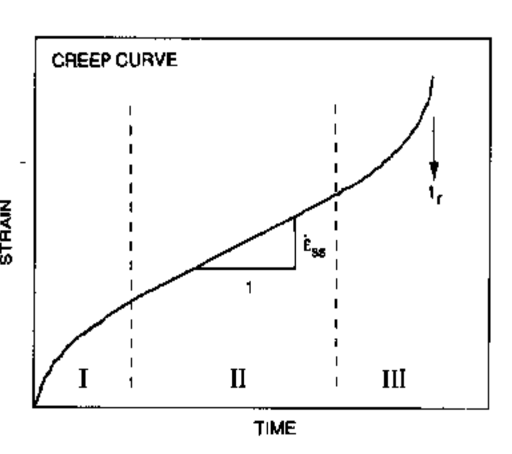


图 7-63 典型的蠕变曲线。表示初期蠕变（Ⅰ），第二期蠕变（Ⅱ）和第三期蠕变（Ⅲ）d 的各个阶段

上述简单拉伸试验是金属中的标准蠕变试验。然而，在陶瓷方面，由于试样的加工和夹持问题而很少进行拉伸试验。因此，大多数陶瓷蠕变数据均由压缩和弯曲试验所得。然

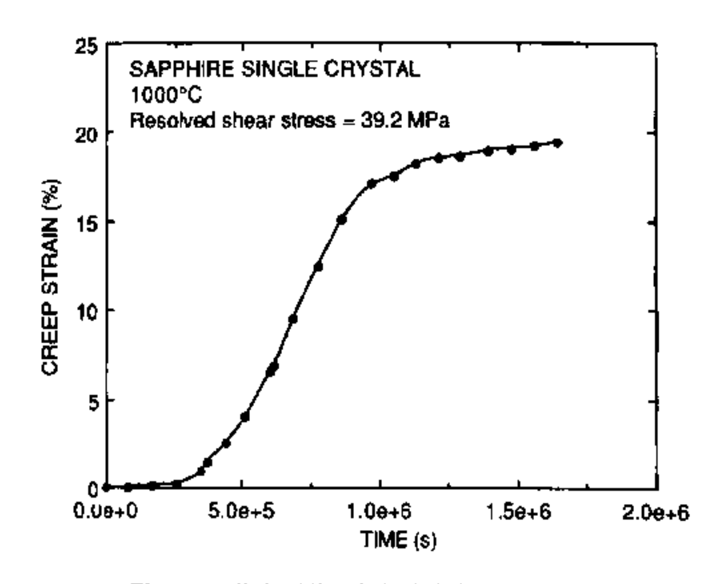


图 7-64 蓝宝石单晶的蠕变曲线，呈现反曲特性（根据 Wachtman 和 Maxwell，1954）

而，这些试验的每一种均有它本身的问题。现就这些方法扼要地进行讨论。

压缩

如图 7-65(b)所示，压缩试验的问题是由压头和试样接触面之间的摩擦力引起的，它使试样变形成为"腰鼓"形。摩擦力决不可能完全避免，当摩擦力大时，试样中的应力状态可能与简单的单轴压缩有明显的差别。

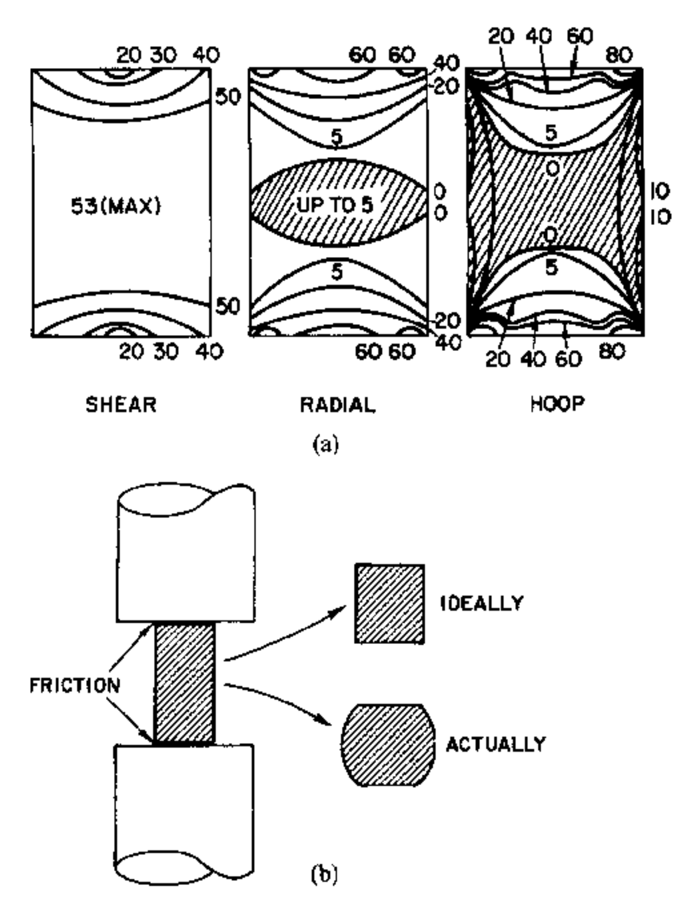


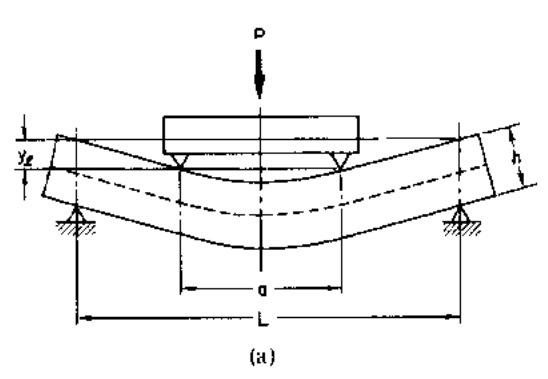
图 7-65 (a)MgO 圆柱形试样在单轴压缩变形时产生应力的有限元分析结果；(b) 由于试样和压头间之摩擦力，使试样在压缩变形时呈腰鼓状的示意图

• p. 393 •

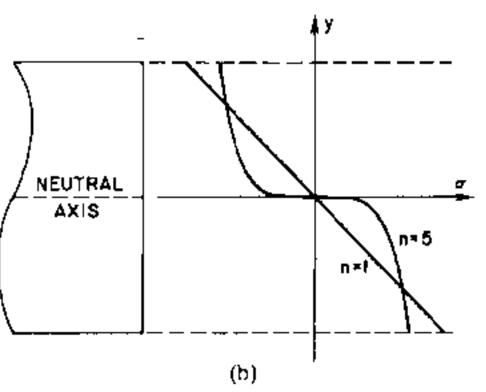
为了说明这一点我们来研究 MgO 圆柱形试样压缩变形时所产生的应力，它曾由 Brich 等(1976)作过分析。试样中由于刚性约束的两端(即极高的摩擦力)的剪切，径向和周向应力的应力等值线如图 7-65(a)所示。试样在最大轴向压缩应力 96MPa 下受到变形，应力等值线旁的数字全部代表各应力分量，以 MPa 单位表示。

有三个特征值得注意。第一，应力状态实际上十分复杂，此应力状态决不能当作简单的单轴压缩作近似处理。第二，由于整个试样中切应力有明显的变化，故塑性变形必然是非均匀的。例如，在近试样两端，切应力大大减弱，形成所谓"死区"。在此区内，实际上完全不发生变形。第三，近试样中心的径向应力和周向应力实际上是拉伸应力(图中阴影线

区表示拉伸应力)。这往往导致产生平行于压缩轴的裂纹,此现象代表了压缩试验中的主要破坏模型之一。显然,因为不能做到减少两端的摩擦力,所以压缩数据的实用价值可能有限。



(a)



(b)

图 7-66 (a)四点弯曲试验方法示意图;(b) 纵向应力随距中性轴距离的变化

弯曲

• p. 394 •

在弯曲试验中所遇到的问题是怎样能从基本试验结果中获得有意义的蠕变参数。请参看图 7-66(a)所示的四点弯曲试验。弯曲试验数据通常是在作用一负荷 P 后,记录加荷点的位移 y_L,作为时间 t 的函数。注意:如图下部所示,弯曲试样中的纵向应力 σ 随距中性轴的距离而变化。在此方法中,应力 σ 取决于参数 n,即蠕变的应力指数。应力指数正是材料参数之一,它根据弯曲试验数据的分析来确定。

数据分析最常用的方法是由 Hollenberg 等所发展(1971)。它基于二个基本假设:(1)应变 ε 和应力及时间的关系可根据下式作变量分离:

$$\epsilon(\sigma,t) = J(t)\sigma^n \tag{7-84}$$

式中,$J(t)$ 是蠕变柔度,(2)张应变和压应变是对称的。后一假设保证了试样的中性轴在变形过程中不移动。然后,由此得出:试样在稳态蠕变阶段,外层纤维所产生的应力和应变可由下式给定:

$$\sigma = \frac{3(L-a)}{bh^2}\frac{2n+1}{3n}P \tag{7-85}$$

$$\epsilon = \frac{2h(n+2)}{(L-a)[L+a(n+1)]}y_L \tag{7-86}$$

此外,还可由下式表示:

$$\log(\dot{y}_L) = n\log(P) + C \tag{7-87}$$

式中,一些几何参数如图 7-66(a)所示,b 是试样宽度。因此,蠕变应力指数可由加荷点位移率 $\dot{y}_L$ 对作用负荷 P 的 log-log 图求得。常数 C 直接与蠕变柔度有关。

这种分析方法的问题在于陶瓷蠕变往往是不对称的。例如图 7-67 所示:$LiSi_2$ 玻璃陶瓷的张蠕变明显比压蠕变快(Morrell 和 Ashbee,1973)。这种在许多陶瓷中均能看到的行为,通常是由于拉伸应力促进空穴和裂纹的形成所致。

• p. 395 •

对于已知张应变与压应变之间存在差别的材料,为了根据弯曲试验获得有意义的蠕变数据,曾提出过许多其它的方案(Talty 和 Dirks,1987;Cohrt 等,1984;Chuang,1986)。

这方面曾有过一些发展，但这些方法中的每一种均有它本身与基本假设有关的局限性，所有这些方法需要十分冗长的数据分析。因此，没有一个被广泛采用。

7.4.3.2 蠕变机理

陶瓷中最常见的蠕变和高温形变机理如示意图 7-68 所示。图 7-68(a)表明扩散机理。按此机理，应变是由原子通过或绕过多晶材料晶粒的扩散流动所产生(参见本卷第六章关于陶瓷中扩散的较全面的介绍)。当扩散途径是通过晶粒，则此机理称为 Nabarro-Herring

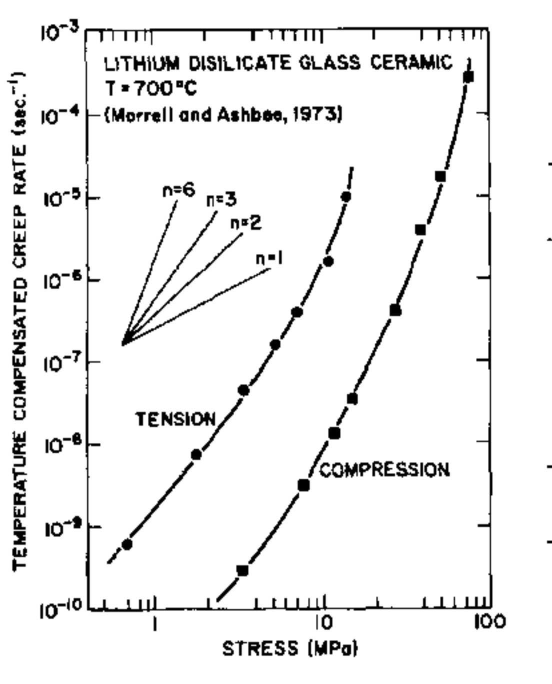


图 7-67 二硅酸锂玻璃陶瓷的蠕变实验结果，表示张力蠕变明显快于压缩蠕变(根据 Morrell 和 Ashbee，1973)

图 7-68 简单的蠕变机理：(a) 扩散；(b)位错滑移和攀移

蠕变，由拉伸应力 σ 产生的拉伸应变速率 $\dot{\varepsilon}$ 按下式给定：

$$\dot{\varepsilon} = C\frac{\sigma\Omega D_1}{d^2kT} \qquad C = 10-20 \tag{7-88}$$

式中，Ω 是原子或分子体积，D_1 是晶格扩散率，d 是晶粒尺寸(Nabrro，1948；Herring，1950)。当扩散是通过晶界，此机理称为 Coble 蠕变，其速率方程为

$$\dot{\varepsilon} = C\frac{\sigma\Omega D_b\delta}{d^3kT} \qquad C = 40-50 \tag{7-89}$$

• p. 396 •

式中，D_b 是晶界扩散率，δ 是界晶厚度(Coble，1963)。这二种机理中哪一种占优势，取决于晶界扩散和点阵扩散的相对速率，它们往往经实验由晶粒尺寸关系来区别(d^{-2}为 Nabarro-Herring 蠕变，d^{-3}为 Coble 蠕变)。

重要的是应注意:扩散蠕变本质上是与晶界滑移过程相联系。这可通过研究图 7-69 所示的六方晶粒的简单排列来理解。当晶粒由于原子向阴影线区扩散流动而在拉伸方向伸长时,附近的晶粒必须互相滑动,如图中箭头所示。从这个意义上说,滑移可被说成是容纳扩散蠕变机理。这也可以从另一观点来观察这个过程,即蠕变应变是由晶界滑移产生,而滑移是被扩散所容纳。事实上,这些过程是耦合的,不可分割的,实例可参阅 Poirier 的资料(1985)。

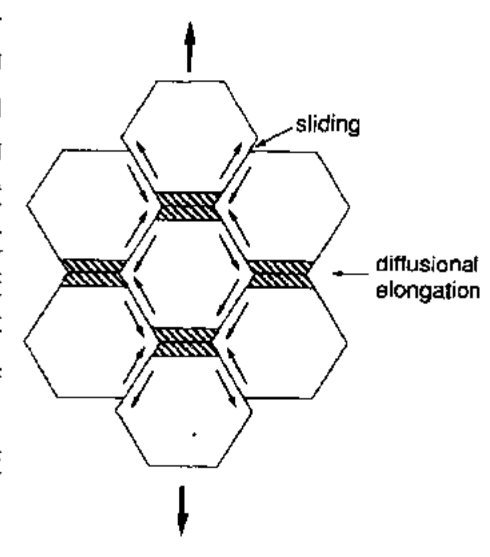


图 7-69　由于扩散蠕变和晶界滑移而变形的六方晶粒的排列

考虑点阵扩散和晶界扩散两者,把扩散蠕变和晶界滑移结合在一起的巧妙的数学处理曾由 Raj 和 Ashby(1971)提出。他们求得蠕变速率由下式给定:

$$\dot{\varepsilon} = C\frac{\sigma\Omega}{kT}\frac{1}{d^2}D_1\left(1+\frac{\pi\delta}{d}\frac{D_b}{D_1}\right) \qquad (7\text{-}90)$$

$$C \simeq 14$$

注意:当 $D_1 \gg D_b\delta$ 时,此关系式还原到 Nabarro-Herring 表示式;而当 $D_b\delta \gg D_1$ 时,此方程等于 Coble 表示式。

除了扩散和晶界滑移机理外,蠕变还可由位错攀移和滑移产生。这种经典机理是由 Weertman(1955)提出的,其示意图表示于图 7-68(b)中。此模型是基于在一个 S 源上产生的刃型位错的滑移和攀移。当它们滑移时,位错遇到障碍,如固定位错,它们越过此障碍而攀移到不同的滑移面。由于攀移和滑移是相继的过程,所以速率控制较慢。

Weertman 的原始模型认为攀移是较慢的过程。因为攀移需要空穴向位错芯扩散,所以蠕变是扩散控制的,经详细的分析,导出了速率方程的形式为

$$\dot{\varepsilon} \sim \frac{D_1}{kT}\left(\frac{\sigma}{E}\right)^n \qquad (7\text{-}91)$$

式中,E 是杨氏模量,n 是蠕变应力指数。根据所假设的详细几何条件,Weertman 模型的应力指数被预计在 4—5 的范围内。

• p. 397 •

关于位错蠕变的其它一些主要模型,包括较后来的 Weertman 模型(1957),滑移是速率限制的(例如:预料溶质环境对位错施加的阻力,显著地降低了它们的可动性);由 Nabarro(1967)提出的理论,认为蠕变应变完全是由刃型位错的攀移产生;Barrett 和 Nix 的理论(1965)认为应变是由螺位错的滑移产生,速率受刃型特征割阶攀移限制。所有这三种理论预示了和方程(7-91)相同的速率方程,具有的应力指数为 3。总之,蠕变的位错机理与应力指数有关,其范围为 3—5。

7.4.4　陶瓷蠕变的实验观察

蠕变研究的绝大多数实验工作集中于稳态蠕变速率阶段的应力、温度和晶粒尺寸关

系方面。实验数据往往根据半经验关系式分析：

$$\dot{\varepsilon}_{ss}=A\exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right)\left(\frac{\sigma}{E}\right)^n\left(\frac{b}{d}\right)^m \tag{7-92}$$

式中，Q_c 是蠕变活化能，n 是应力指数，m 是晶粒尺寸指数。由于 Q_c、n 和 m 的值在鉴别速率控制机理方面很有用，这些材料参数的测定往往是蠕变实验的主要目的。现讨论陶瓷典型的蠕变实验观察。

7.4.4.1 应力关系

蠕变的应力关系由应力指数 n 来表征。其值根据 $\dot{\varepsilon}_{ss}$ 对 σ 的 log-log 曲线的斜率测定，如图 7-70 所示为多晶 UO_2 的上述曲线(Poteat 和 Yust，1968)。UO_2 数据显示有二个直线区，表明应力关系随机理而变化。在低应力下，应力指数接近 1，表明是 Nabarro-Herring 或 Coble 蠕变。在较高应力下，应力指数值变化到 4.2 左右，认为蠕变是受位错攀移控制，与 Weertman 模型相符。总之，不难看出，通常观察到陶瓷的应力指数在 1—5 范围内。

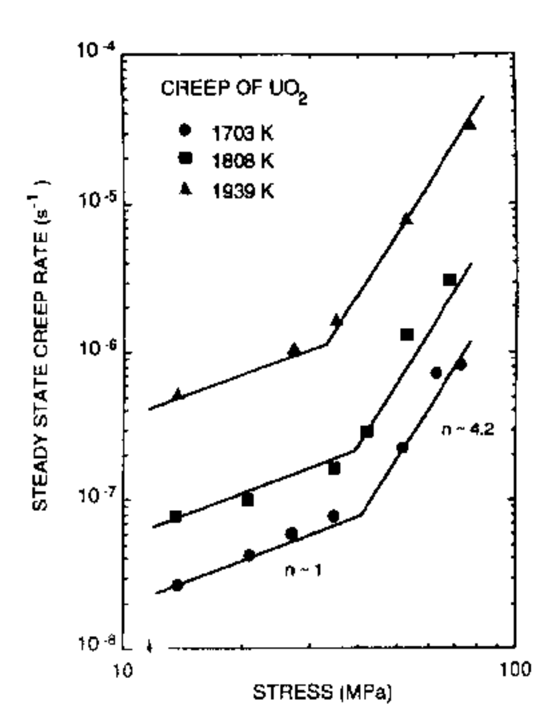


图 7-70 UO_2 的稳态蠕变数据，表明应力关系随机理而变化

可是图 7-70 未表明，甚至在较高的应力下，蠕变数据往往向上偏，呈现明显的偏离 log-log 曲线的特性。这种特性被认为是破坏了指数定律，因为简单的指数定律关系已不足以描述这一现象。根据指数定律破坏区中的数据所求出的应力指数，比在较低应力下所观察到的值大。

· p. 398 ·

Cannon 和 Langdon(1983，1988)曾收集了大量的陶瓷材料应力指数资料。这些资料涉及面极广，根据由这些资料绘制的应力指数频率分布图的分析，为陶瓷材料蠕变机理的理解提供了极有价值的依据。此频率分布图表示于图 7-71。

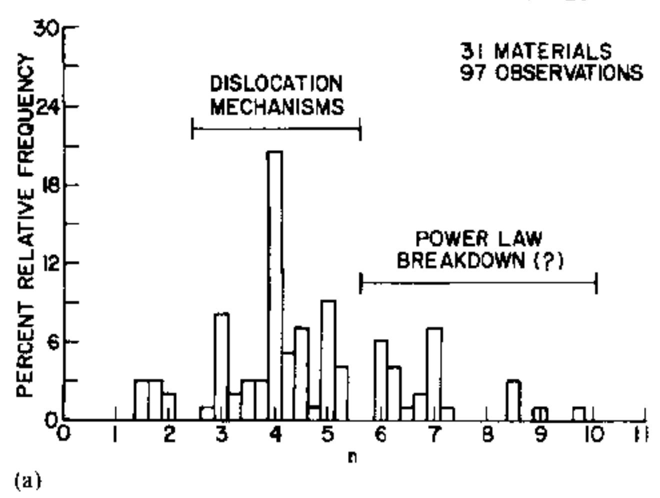
图 7-71(a)是资料中单晶数据的频率分布图。它包括了来自 31 类不同陶瓷材料的 97 批实验结果。分布大致是对称的，峰值约为 4。这表明陶瓷单晶蠕变中位错机理的重要性，因为对于位错机理，应力指数一般介于 3 5 范围内。应力指数大于 5，就可能是由于在指数定律失效区中所得的数据。

· p. 399 ·

图 7-71(b)是多晶陶瓷的频率分布图，它与单晶的分布图明显不同。其分布是非对称的，绝大多数所得之应力指数值接近于 1，此表明扩散机理的重要性。为什么在多晶陶瓷中扩散机理如此普遍，这与两种因素有关。首先，在许多陶瓷中，固有的抗位错滑移能力甚至在高温时仍被保持着，因此，涉及位错滑移的机理受抑。第二，多晶陶瓷一般晶粒尺寸很

小，所以扩散机理增强[见方程(7-88)和方程(7-89)]。





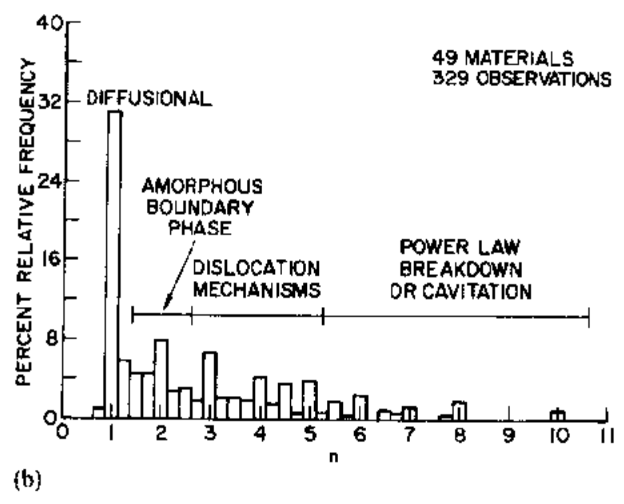


图 7-71 应力指数频率分布图。(a) 陶瓷单晶体；(b) 陶瓷多晶体[根据 Cannon 和 Langdon 所编集的数据(1983)]

7.4.4.2 温度关系

蠕变的温度关系由活化能 Q_c 来表征。在绝大多数情况下，发现 Q_c 与扩散活化能 Q_D 是等值的。这可见图 7-72(Sherby 和 Miller，1979)。图中，对于各种材料，包括几种陶瓷($NaCl$，$AgBr$，MgO，UO_2 和 Al_2O_3)的两种活化能的比较。关于这种相等性的原因，可注意下述而获得理解：在 7.4.3.2 节中讨论的所有机理，以及在节中未被考虑的其它许多机理都是速率受扩散限制。因此不是晶格扩散就是晶界扩散，它明显地表现在式(7-88)(7-91)的每一个蠕变速率方程中。所以，为了了解陶瓷蠕变温度关系，主要是通过详细考虑陶瓷中的扩散问题来实现。虽然此处不打算详细地处理这方面的问题，但有几点是值得在下面一提的。

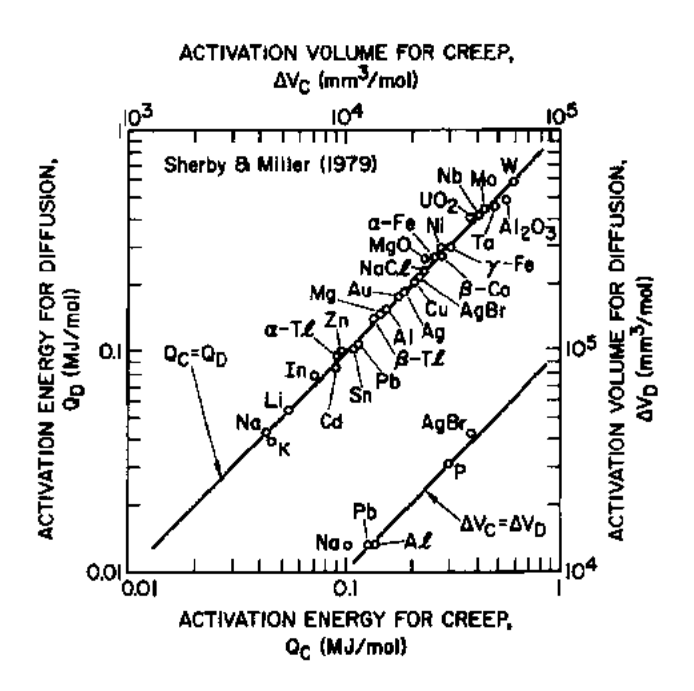


图 7 72 在许多金属和陶瓷中蠕变和扩散活化能的比较，表明它们是等值的(根据 Sherby 和 Miller,1979)

离子晶体陶瓷中的耦联扩散

在离子晶体陶瓷中，必须保持电荷中性，因为各类离子均通过点阵进行扩散(Ruoff，1965)。对于离子型化合物 $A_\alpha B_\beta$，这耦联出现的扩散通量 J_A 和 J_B 为

$$J_A = -\left[\frac{(\alpha+\beta)D_A D_B}{\beta D_A + \alpha D_B}\right]\nabla c_A \tag{7-93}$$

$$J_B = -\left[\frac{(\alpha+\beta)D_A D_B}{\beta D_A + \alpha D_B}\right]\nabla c_B \tag{7-94}$$

式中，D_A 和 D_B 分别为各自物质的扩散系数，c_A 和 c_B 是物质 A 和 B 的浓度。现定义 D_{eff}为有效扩散系数

$$D_{eff} = -\frac{D_A D_B}{\beta D_A + \alpha D_B} \tag{7-95}$$

• p. 400 •

则它可表明：若 D_l 由 D_{eff}代替，Ω 是 $A_\alpha B_\beta$ 的分子体积，那么，晶格控制扩散蠕变的 Nabarro-Herring[式(7-88)]还是适用的。

这些概念由 Gordon(1973；1975)考虑了双极扩散而获得发展，即平行扩散迁移是通过晶格和晶界的。这种分析引出了一个复合扩散系数的定义：

$$D_{complex} = \frac{\left(\frac{1}{x}\right)\left(\frac{d}{\pi}D_A^l + \delta_A D_A^b\right)}{1+\left(\frac{\beta}{x}\right)\frac{\left(\frac{d}{\pi}D_A^l + \delta_A D_A^b\right)}{\left(\frac{d}{\pi}D_B^l + \delta_B D_B^b\right)}} \tag{7-96}$$

式中，下标是扩散的物种，上标是晶格(l)或晶界(b)的路径。然后，可把 $D_{complex}$替代 Coble

式(7-89)中的 $D_b\delta$ 而求得扩散蠕变速率。

仔细研究复合扩散系数的数学形式,可得出如下结论:蠕变是由物种控制速率,而此物种是在它的最快轨道上运动得比较慢。例如当两类物种的晶格扩散都是慢的时候,对于物种 A 晶界扩散较慢,则复合扩散系数降低到 $D_{complex}=D_A\delta_A/\alpha$,并且,蠕变是受物种 A 晶界扩散控制。由于 $D_{complex}$是 T 和 d 两者的函数,当温度和晶粒尺寸变化时,受扩散过程限制的蠕变速率就可能改变。

离子晶体陶瓷中杂质对扩散的影响

离子晶体陶瓷蠕变可能会受碱性杂质很大的影响,至少在扩散受非本征控制温度范围内是如此。例如,根据质量作用定律,NaCl 中阳离子空位的稳定化由于二价阳离子杂质如 Ca^{2+} 存在而导致阴离子空位浓度的抑制。由于 NaCl 蠕变通常受较慢的 Cl^- 扩散而控制速率,所以蠕变速率可能会明显地降低(Frost 和 Ashby,1982)。

氧分压对氧化物陶瓷的影响

氧化物陶瓷的蠕变速率可能会受氧分压 p_{O_2} 的影响。为了说明这一点,Cu_2O 单晶在各种氧分压下蠕变所得数据表示于图 7-73(Schmidt-Wchtley,1975)。蠕变速率随 p_{O_2} 而增加,遵守如下关系:

• p. 401 •

$$\dot{\varepsilon}_{ss} \simeq p_{O_2}^{1/2} \tag{7-97}$$

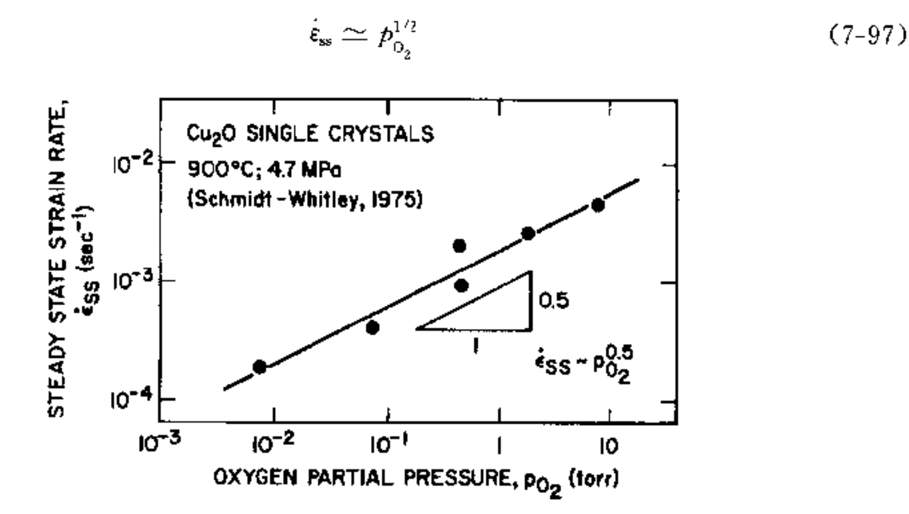


图 7-73 氧分压对 Cu_2O 单晶稳态蠕变速率的关系(根据 Schmidt-Whitley,1975)

这种关系是由于蠕变受扩散控制,且较慢的扩散氧按中性填隙机理运动透过晶格引起。在标准的 Kroeger-Vink 表示法中,由气体形成中性填隙按下述反应进行:

$$1/2O_2(g) \rightarrow O_i$$

因此填隙氧 O_i 的平衡浓度是

$$[O_i] = Kp_{O_2}^{1/2} \tag{7-98}$$

式中,K 是平衡常数。这样,蠕变速率与氧分压的平方根关系可理解为由扩散取得的填隙氧数。

7.4.4.3 晶粒尺寸关系

由于控制晶粒尺寸的实验困难，由指数 m 表征的晶粒尺寸与稳态蠕变速率关系没有像应力与温度关系那样被广泛地研究过。然而，晶粒尺寸关系往往提供了重要的力学信息。例如为了在 Nabarro-Herring 机理($m=2$)和 Coble 机理($m=3$)之间作出鉴别，这是特别有用的。如前面所论及的，这二种机理在多晶陶瓷中是最常见的。

为了说明起见，对于相当纯的多晶氧化铝的数据表示在图 7-74 中(Lessing 和 Gordon，1975)。晶粒尺寸指数接近于 $m=2$，这与应力指数 $n=1$ 结合，表明蠕变是受 Nabarro-Herring 机理控制的。

7.4.4.4 气孔率的影响

晶粒尺寸仅是影响蠕变速率的几个显微结构参数之一。在陶瓷方面，有另外二个特别重要的显微结构影响因素，即气孔率和晶间相。

• p. 402 •

气孔率在陶瓷的显微结构中存在有很多原因，并且，它可能是对材料蠕变抗力的主要影响。例如图 7-75 中数据表明：多晶氧化铝的蠕变速率随气孔率而显著地增加(Kingery 等，1976)。对于这种行为的解释相当简单。因为气孔率增加，试样承载的横截面减少，材料将更快地蠕变。因此，对于那些蠕变速率对应力比较敏感的材料(即较高的应力指数)，气孔率的影响是比较大的。

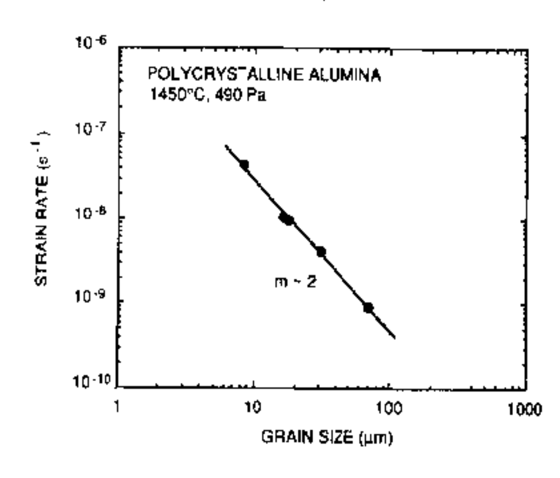


图 7-74 多晶氧化铝的蠕变速率与晶粒尺寸关系。晶粒尺寸指数值 $m\approx2$，表明是 Nabarro-Herring 蠕变(根据 Lh Gordon，1975)

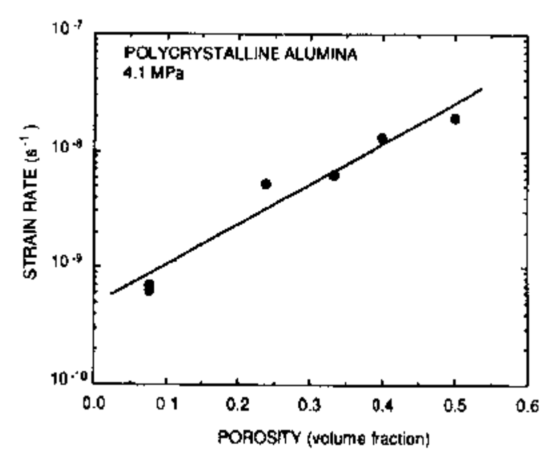


图 7-75 气孔率对多晶氧化铝的影响(根据 Kingery 等，1976)

7.4.4.5 软晶间相的影响

许多陶瓷含有晶间相，最熟悉的是残余玻璃相，这是对材料添加助烧剂形成的。例如，热压 Si_3N_4，SiC 和 SiAlONs。晶间相也存在于玻璃陶瓷材料的显微结构(Morrel 和 Ashbee，1973)及硅化的 SiC 中(Wiederhorn 等，1988)。晶间相的重要性在于：若它在高温下软化或溶化，则可能造成强度和蠕变抗力显著降低。

作为一种实例，图 7-76 曲线表明两种商用热压 Si_3N_4 材料的弯曲强度作为温度的函

数(Lange,1974)。一种材料在800℃左右,另一种材料在1200℃左右,其强度迅速降低。降低是由于晶间相的软化造成。在蠕变方面,同样的影响表现为增加蠕变速率和缩短了破坏时间(Osborne,1975;Vaandrager和Pharr,1989)。

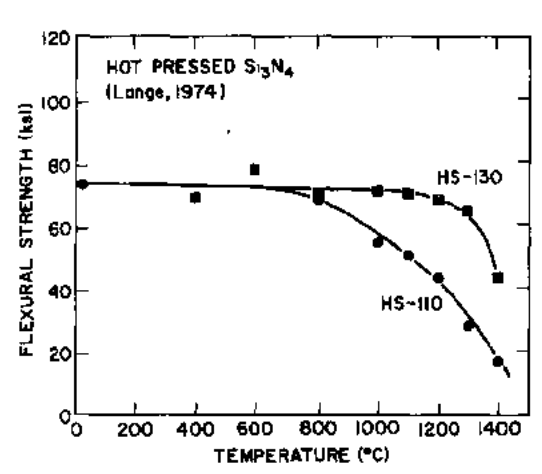


图7-76 两种热压Si_3N_4的弯曲强度与温度的关系。高温下强度下降是由于晶间相的软化(根据Lange,1974)

软化的晶间相提高蠕变速率的机理如示意图7-77所示。应变起初由于固体晶粒的刚性滑移产生,而此刚性滑移是由于软化的晶间相的剪切造成。变形速率主要由滑移容纳机理确定,此滑移是在这些晶粒界面上受到调节,而这些界面因滑移而彼此被堵在一起或被拉开。

· p. 403 ·

图7-77示出多种容纳机理。首先是固

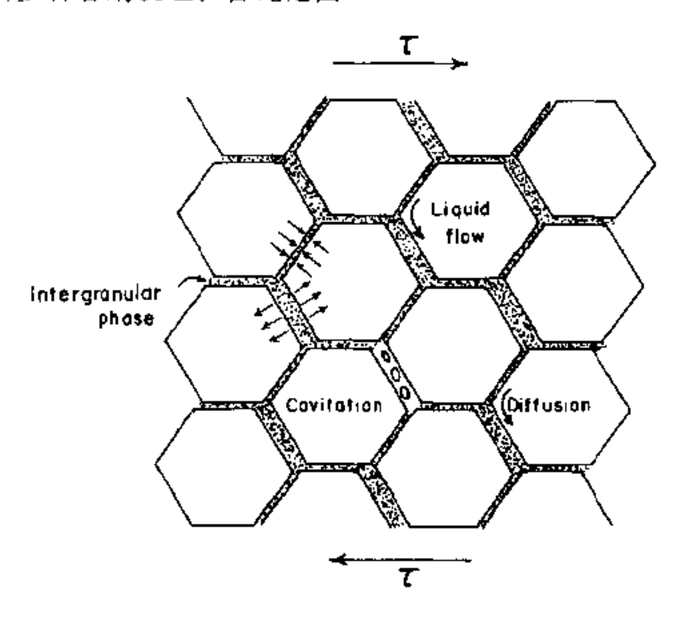


图7-77 含有软化晶间相陶瓷的蠕变机理

体通过晶间相扩散,这导致与Coble蠕变实际上相同的机理,其主要差别是:扩散是通过晶间相发生,而不是通过晶界发生(Pharr和Ashby,1983)。第二种容纳机理是晶间相渗透或"流动",发生这种现象是因为晶间相如此之软,以至于它具有像液体那样贯穿结构而流动。第三种容纳机理是空穴在显微结构的某些地方成核和长大,而在这些地方,晶间相是受到张应力的(Lange,1975)。在含有软晶间相的材料中,它是蠕变失效的主要机理(Marion等,1983;Thouless和Evans,1984)。

典型的实验观察示于图7-78(Lange等,1980)。图中,表明掺杂少量MgO和SiO_2的四种不同Si_3N_4材料的蠕变速率和应力的关系。掺杂的添加剂生成玻璃态晶间相,其体积分量V_g受合金化控制。呈现两种特性,代表了两种不同的容纳机理。合金A和C,含有相

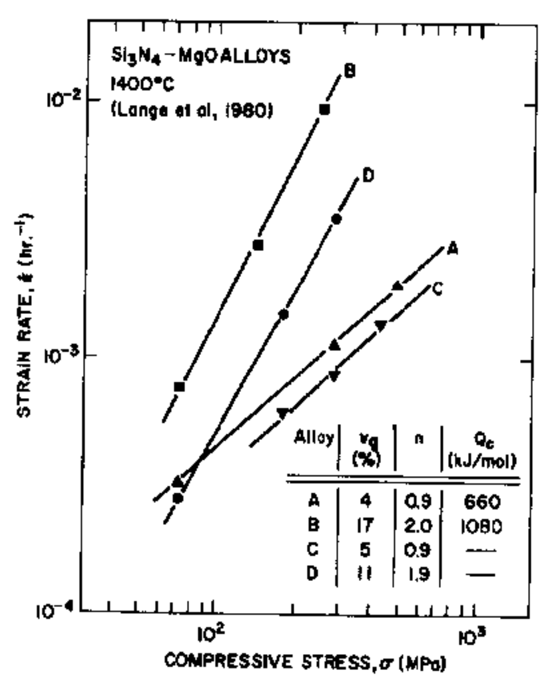


图 7-78　四种不同 Si_3N_4-MgO 合金的蠕变速率与应力关系。右下角之表注明：每种合金含有不同的玻璃态晶间相体积含量 V_g(根据 Lange 等，1980)

当少的玻璃体积分量(分别为 4%和 5%)，蠕变相当慢，显示了应力指数接近于 $n\approx1$，表明在蠕变时很少或没有空穴形成的趋向。这些观察与扩散容纳的滑移是一致的。合金 B 和 D，含有较多玻璃体积分量(分别为 17%和 11%)，蠕变较快，表明有较强烈的应力关系($n\approx2$)，呈现大量的空穴。这认为是由空穴滑移机理。应力指数接近 2，常被认为是属空穴容纳蠕变。但此应力指数的力学意义还有待于今后的解释。

· p. 404 ·

7.5　结　　语

本章探讨了陶瓷的弹性、断裂和塑性，并根据原子学和显微结构现象，发展了表征性能所必需的理论范围。总的说来，基本微观过程和所观察到的宏观行为之间的关联是很清楚的，我们可作出如下结构：所创立的许多模型的根据是可靠的，并且是非常适用的。几个非常成功的模型实例包括：根据单晶弹性常数预示多晶的杨氏模量；对于显微结构增韧的材料，使用压痕试验法作强度的预示，以及对离子固体的流变应力与温度关系的预示。

上述许多成就之共同特征是这些模型都是为相对“均质”的系统而创立，但即使对于显微结构引入一定程度的非均质情况也能适用。因为陶瓷材料由于显微结构已有显著的改善，使它们能更轻、更坚、更韧、更强和更耐久而获得发展，所以“非均质”系统将会更普遍地被遇到，而此处所用的某些模型在描述或预示特性方面将会使有效性降低。例如，下述诸方面需作进一步的研究：接近互渗极限的两相材料弹性模量的描述；单相和复相陶瓷的带状桥联特征根据制备工艺的变化进行事先判定；韧化过程和断裂阻力变化之间更精确的关系；在非平衡裂纹速率方程中所包含的原子学参数的事先判定；以及高温蠕变断裂界面现象的深入了解等。

然而，此处所发展的一些基本物理原则将始终为处理这些问题提供了良好的起点。

2

7.6 参考文献

Anderson, O. L. (1965), *J. Geophys. Res. 70,* 3951–3963.

Anstis, G. R., Chantikul, P., Lawn, B. R., Marshall, D. B. (1981), *J. Am. Ceram. Soc. 74,* 533–538.

Ashby, M. F., Jones, D. R. H. (1986), *Engineering Materials 2. An Introduction to Microstructures, Processing and Design.* Oxford: Pergamon Press.

Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. (1976), *Solid State Physics.* New York: Holt, Rinehart and Winston.

Atkins, A. G., Mai, Y.-W. (1985), *Elastic and Plastic Fracture.* Chichester: Ellis Horwood Limited.

Barrett, C. R., Nix, W. D. (1965), *Acta Metall. 13,* 1247–1258.

Bateman, T. B. (1962), *J. Appl. Phys. 33,* 3309–3312.

Becher, P. F. (1981), *J. Am. Ceram. Soc. 64,* 37–39.

Binns, D. B. (1962), *Sci. Ceram. 1,* 315–334.

Birch, J. M., Wilshire, B., Owen, D. J. R., Shantaram, D. (1976), *J. Mater. Sci. 11,* 1817–1825.

Cannon, W. R., Langdon, T. G. (1983), *J. Mater. Sci. 18,* 1–50.

Cannon, W. R., Langdon, T. G. (1988), *J. Mater. Sci. 23,* 1–20.

Ceramic Source (1990), Westerville: The American Ceramic Society.

Chantikul, P., Anstis, G. R., Lawn, B. R., Marshall, D. B. (1981), *J. Am. Ceram. Soc. 74,* 539–543.

Christenson, R. M. (1982), in: *Mechanics of Composite Materials:* Hashin, Z., Herakovich, C. T. (Eds.). New York: Pergamon Press, pp. 1–16.

Chuang, T. J. (1986), *J. Mater. Sci. 21,* 165–175.

Chung, D.-H., (1963), *Phil. Mag. 8,* 833–841.

Coble, R. L. (1963), *J. Appl. Phys. 34,* 1679–1682.

Cohrt, H., Grathwohl, G., Thummler, F. (1984), *Res. Mech. 10,* 55–71.

Cook, R. F. (1985), *Strength Characterisation of Ceramics Using Controlled Indentation Flaws,* Ph.D. Thesis, Sydney: University of New South Wales.

Cook, R. F., (1987), in: *Advanced Structural Ceramics:* Becher, P. F., Swain, M. V., Somiya, S. (Eds.). Pittsburgh: Materials Research Society, pp. 199–206.

Cook, R. F., (1990), *Acta Metall. 38,* 1083–1100.

Cook, R. F., Roach, D. H. (1986), *J. Mater. Res. 1,* 589–600.

Cook, R. F., Pharr, G. M. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73,* 787–817.

Cook, R. F., Lawn, B. R., Fairbanks, C. J. (1985), *J. Am. Ceram. Soc 68,* 604–615.

Cook, R. F., Fairbanks, C. J., Lawn, B. R., Mai, Y.-W. (1987), *J. Mater. Res. 2,* 345–356.

Dabbs, T. P., Lawn, B. R. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68,* 563–569.

Dabbs, T. P., Lawn, B. R., Kelly, P. L. (1982), *Phys. Chem. Glasses 23,* 58–66.

Datta, S. K., Mukhopadhyay, A. K., Chakraborty, D. (1989), *Ceram. Bull. 68,* 2098–2102.

Dauskardt, R. H., Yu, W., Ritchie, R. O. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70,* C-248–C-252.

Davidge, R. W. (1979), *Mechanical Behavior of Ceramics.* Cambridge: Cambridge University Press.

Day, R. B., Stokes, R. J. (1966a), *J. Am. Ceram. Soc. 49,* 345–354.

Day, R. B., Stokes, R. J. (1966b), *Mater. Sci. Res. 3,* 355–360

Dean, E. A., Lopez, J. A. (1983), *J. Am. Ceram. Soc. 66,* 366–370.

Dryden, J. S., Morimoto, S., Cook, J. S., (1965), *Philos. Mag. 12,* 379–391.

Eshelby, J. D., Newey, C. W. A., Pratt, P. L. (1958), *Philos. Mag. 3,* 75–89.

Evans, A. G. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73,* 187–206.

Evans, A. G., Langdon, T. G. (1976), *Prog. Mater. Sci. 21,* 171–425.

Fairbanks, C. J., Lee, H. L., Hasselman, D. P. H. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67,* C-236–C-237.

Fairbanks, C. J., Lawn, B. R., Cook, R. F., Mai, Y.-W. (1986), in: *Fracture Mechanics of Ceramics 8:* Bradt, R. C., Evans, A. G., Hasselman, D. P. H., Lange, F. F. (Eds.). New York: Plenum Publishing Corporation, pp. 23–37.

Fleischer, R. L. (1962), *Acta Metall. 10,* 835–842.

Fleischer, R. L. (1963), *J. Appl. Phys. 33,* 3504–3508.

Freiman, S. W., Mecholsky, J. J., Rice, R. W., Wurst, J. C. (1975), *J. Am. Ceram. Soc. 58,* 406–409.

Freiman, S. W., White, G. S., Fuller, E. R. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68,* 108–112.

Frost, H. J., Ashby, M. F. (1982), *Deformation Mechanism Maps.* Oxford: Pergamon Press.

Fuller, E. R., (1979), in: *Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials,* Freiman, S. W. (Ed.). Philadelphia: ASTM pp. 3–18.

Fuller, E. R., Lawn, B. R., Cook, R. F. (1983), *J. Am. Ceram. Soc. 66,* 314–321.

Garvie, R. C., Hannink, R. H. J., Pascoe, R. T. (1975), *Nature 258,* 703–704.

Gehrke, E., Ullner, Ch. (1988), in: *Fractography of Glasses and Ceramics:* Varner, J. R., Frechette, V. D. (Eds.). Westerville: American Ceramic Society, pp. 77–84.

Gilman, J. J. (1961), *Prog. Ceram. Sci. 1,* 146–199.

Gilman, J. J. (1974), *J. Appl. Phys. 45,* 508–509.

Gilman, J. J., Roberts, B. W. (1961), *J. Appl. Phys. 32,* 1405.

Glaesemann, G. S., Jakus, K., Ritter, J. E. (1987), *J Am. Ceram. Soc. 70,* 441–444.

Gordon, R. S. (1973), *J. Am. Ceram. Soc. 56,* 147–152.

Gordon, R. S. (1975), *Mater. Sci. Res. 9,* 445–464.

Green, D. J., Hannink, R. H. J., Swain, M. V. (1989), *Transformation Toughening of Ceramics.* Boca Raton: CRC Press.

Griffith, A. A. (1920), *Phil. Trans. Roy. Soc. 221,* 163–198.

Groves, G. W., Kelly, A. (1963), *Philos. Mag. 8,* 877–887.

Groves, G. W., Kelly, A. (1969), *Philos. Mag. 19,* 977–986.

Hashin, Z., Shtrikman, S. (1962), *J. Mech. Phys. Sol. 10*, 343–352.
Hashin, Z., Shtrikman, S. (1963) *J. Mech. Phys. Sol. 11*, 127–140.
Hasselman, D. P. H. (1970), *J. Am. Ceram. Soc. 53*, 490–495.
Herring, C. (1950), *J. Appl. Phys. 21*, 437–445.
Hertz, H. (1882), in: *Miscellaneous Papers:* Jones. D. E., Schott, G. A. (Trans.). London: Macmillan, pp. 163–183.
Hirth, J. P., Lothe, J. (1982), *Theory of Dislocations*. New York: John Wiley and Sons.
Hollenberg, G. W., Terwilliger, G. R., Gordon, R. S. (1971), *J. Am. Ceram. Soc. 54*, 196–199.
Holloway, D. G. (1973), *The Physical Properties of Glass*. London: Wykeham Publications.
Hu, M. S., Thouless, M. D., Evans, A. G. (1988), *Acta Metall. 36*, 1301–1307.
Hübner, H., Jillek, W. (1977), *J. Mater. Sci. 12*, 117 125.
Huddart, A., Whitworth, R. W. (1973), *Philos. Mag. 27*, 107–119.
Huntington, H. B. (1958), *Sol. State. Phys. 7*, 213–351.
Ingel, R. P., Lewis, D. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, 265–271.
Inglis, C. E. (1913), *Trans. Inst. Nav. Arch. 55*, 219–241.
Irwin, G. R. (1958), in: *Handbuch der Physik 6*. Berlin: Springer-Verlag, pp. 551–590.
Johnston, W. G. (1962), *J. Appl. Phys. 33*, 2050–2058.
Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R. (1976), *Introduction to Ceramics*. New York: John Wiley and Sons, p. 746.
Knehans, R., Steinbrech, R. (1982), *J. Mater. Sci. Letters 1*, 327–329.
Kronberg, M. L. (1957), *Acta Metall. 5*, 507–524.
Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology *Volume 18, Elastic, Piezoelectric, Pyroelectric, Piezooptic, Electrooptic Constants, and Nonlinear Dielectric Susceptibilities of Crystals:* Hellwege, K.-H., Hellwege, A. M. (Eds.). Berlin: Springer-Verlag.
Lange, F. F. (1974), *J. Am. Ceram. Soc. 57*, 84 87.
Lange, F. F. (1975), in: *Deformation of Ceramic Materials*. New York: Plenum Press, pp. 361–381.
Lange, F. F., Davis, B. I., Clarke, D. R. (1980), *J. Mater. Sci. 15*, 601–610.
Lathabai, S., Mai, Y.-W., Lawn, B. R. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 1760–1763.
Lawn, B. R. (1974), *Mater. Sci. Eng. 13*, 277–283.
Lawn, B. R. (1975), *J. Mater. Sci. 10*, 469–480.
Lawn, B. R., Evans, A. G. (1977), *J. Mater. Sci. 12*, 2195–2199.
Lawn, B. R., Evans, A. G., Marshall, D. B. (1980), *J. Am. Ceram. Soc. 63*, 574–581.
Lawn, B. R., Marshall, D. B. (1977), *Phys. Chem. Glasses 18*, 7–18.
Lawn, B. R., Swain, M. V. (1975), *J. Mater. Sci. 10*, 113–122.
Lawn, B. R., Wilshaw, T. R. (1975), *Fracture of Brittle Solids*. Cambridge: Cambridge University Press.
Lessing, P. A., Gordon, R. S. (1975), in: *Deformation of Ceramic Materials*. New York: Plenum Press; pp. 271–296.
Mai, Y.-W., Lawn, B. R. (1986), *Ann. Rev. Mater. Sci. 16*, 415–439.
Marion, J. E., Evans, A. G., Drory, M. D., Clarke, D. R. (1983), *Acta Metall. 31*, 1445–1457.
Marlowe, M. O., Wilder, D. R. (1965), *J. Am. Ceram. Soc. 48*, 227–233.
Marshall, D. B. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 173–180.
Marshall, D. B., Noma, T., Evans, A. G. (1982), *J. Am. Ceram. Soc. 65*, C-175–C-176.
Marshall, D. B., Drory, M. D., Evans, A. G. (1983 a), in: *Fracture Mechanics of Ceramics 6*, Bradt, R. C., Evans, A. G., Hasselman, D. P. H., Lange, F. F. (Eds). New York: Plenum Publishing Corporation, pp. 289–307.
Marshall, D. B., Evans, A. G., Khuri Yakub, B. T., Tien, J. W., Kino, G. S. (1983 b), *Proc. Roy. Soc. Lond. A 385*, 461–475.
Marshall, D. B., Cox, B. N., Evans, A. G. (1985), *Acta Metall. 11*, 2013–2021.
Material Data Sheet (1985), Golden: Coors Porcelain Co.
McColm, I. J. (1983), *Ceramic Science for Technologists*. Glasgow: Blackie and Son, Ltd.
McHenry, K. D., Yonushonis, T., Tressler, R. E. (1976), *J. Am. Ceram. Soc. 58*, 262–263.
McMeeking, R., Evans, A. G. (1982), *J. Am. Ceram. Soc. 65*, 242–246.
Menezes, R. A., Nix, W. D. (1973), *Philos. Mag. 27*, 1201–1209.
Menezes, R. A., Nix, W. D. (1974 a), *Mater. Sci. Eng. 16*, 57–66.
Menezes, R. A., Nix, W. D. (1974 b), *Mater. Sci. Eng. 16*, 67–73.
Michalske, T. A., Freiman, S. W. (1982), *Nature 295*, 511–512.
Mitchell, T. E., Heuer, A. H. (1977), *Mater. Sci. Eng. 28*, 81–97.
Mitchell, T. E., Pletka, B. J., Phillips, D. S., Heuer, A. H. (1976), *Philos. Mag. 34*, 441–451.
Morrell, R., Ashbee, K. H. G. (1973), *J. Mater. Sci. 8*, 1253–1270.
Mould, R. E., Southwick, R. D. (1959), *J. Am. Ceram. Soc. 42*, 582–592.
Nabarro, F. R. N. (1948), *Report of a Conference on the Strength of Solids*. Physical Society of London; pp. 75–90.
Nabarro, F. R. N. (1967), *Philos. Mag. 16*, 231–237.
Nye, J. F. (1957), *Physical Properties of Crystals*. Oxford: Clarendon Press.
Osborne, N. J. (1975), *Proc. Brit. Ceram. Soc. 25*, 1–30.
Ostertag, C. P. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, C-355–C-357.
Pharr, G. M., Ashby, M. F. (1983), *Acta Metall. 31*, 129–138.
Pisarenko, G. G., Chusko, V. M., Kovalev, S. P. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68*, 259–265.

Pletka, B. J., Wiederhorn, S. M. (1982), *J. Mater. Sci. 17*, 1247–1268.
Poirier, J. P. (1985), *Creep of Crystals*. Cambridge: Cambridge University Press.
Pollet, J. C., Burns, S. J. (1977), *Int. J. Fract. 13*, 667–679.
Poteat, L. E., Yust, C. S. (1968), in: *Ceramic Microstructures*. New York: John Wiley and Sons, p. 646.
Raj, R., Ashby, M. F. (1971), *Metall. Trans. 2*, 1113–1127.
Readey, M. J., Heuer, A. H., Steinrech, R. W. (1987), in: *Advanced Structural Ceramics:* Becher, P. F., Swain, M. V., Somiya, S. (Eds.). Pittsburgh: Materials Research Society, pp. 107–120.
Rice, J. R. (1968), *J. Appl. Mech. 35*, 379–386.
Rice, J. R. (1978), *J. Mech. Phys. Solids 26*, 61–78.
Rice, R. W., Freiman, S. W., Mecholsky, J. J. (1980), *J. Am. Ceram. Soc. 63*, 129–136.
Roesler, F. C. (1956), *Proc. Phys. Soc. B 69*, 981–992.
Ruoff, A. L. (1965), *J. Appl. Phys. 36*, 2903–2907.
Shaw, R. R., Uhlmann, D. R. (1971), *J. Non.-Cryst. Sol. 5*, 237–263.
Shaw, T. M., Shinde, S. L., Dimos, D., Cook, R. F., Duncombe, P. D., Kroll, C. (1989), *J. Mater. Res. 4*, 248–256.
Schmidt-Whitley, R. D. (1975), *J. Am. Ceram. Soc. 58*, 337–338.
Sherby, O. D., Miller, A. K. (1979), *J. Eng. Mater. Technol. 101*, 387–395.
Sigl, L. S., Exner, H. E., Fischmeister, H. F. (1986), in: *Science of Hard Materials:* Almond, E. A., Brookes, C. A., Warren, R. (Eds.). Bristol: Adam Hilger, pp. 631–644.
Singh, R. N., Coble, R. L. (1974), *J. Appl. Phys. 45*, 990–995.
Sprackling, M. T. (1976), *The Plastic Deformation of Simple Ionic Crystals*. London: Academic Press.
Steinbrech, R., Knehans, R., Schaarwächter, W. (1983), *J. Mater. Sci. 18*, 265–270.
Stewart, R. L., Bradt, R. C. (1980), *J. Am. Ceram. Soc. 63*, 619–622.
Stock, A. F., Hannant, D. J., Williams, R. I. T. (1979), *Mag. Conc. Res. 31*, 225–234.
Stokes, R. J. (1966), *Proc. Brit. Ceram. Soc. 6*, 189–207.
Stoloff, N. S., Lezius, D. K., Johnston, T. L. (1963), *J. Appl. Phys. 34*, 3315–3322.
Swain, M. V. (1981), *J. Mater. Sci. 16*, 151–158.
Swain, M. V. (1985), *Acta Metall. 33*, 2083–2091.
Swain, M. V. (1986), *J. Mater. Sci. Letters 5*, 1313–1315.
Swain, M. V., Rose, L. R. F. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 511–518.
Swanson, P. L., (1988), in: *Fractography of Glasses and Ceramics:* Varner, J. R., Frechette, V. D. (Eds.). Westerville: American Ceramic Society, pp. 135–155.
Swanson, P. L., Fairbanks, C. J., Lawn, B. R., May, Y.-W., Hockey, B. J. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 279–289.
Tada, H., Paris, P. C., Irwin, G. R. (1973), *The Stress Analysis of Cracks Handbook*. St. Louis: Del Research Corporation.
Talty, P. K., Dirks, R. A. (1978), *J. Mater. Sci. 13*, 580–586.
Tandon, R., Green, D. J. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 970–977.
Thouless, M. D., Evans, A. G. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, 721–727.
Tillet, J. P. A. (1956), *Proc. Phys. Soc. B 69*, 47–54.
Trantina, G. G. (1979), *J. Am. Ceram. Soc 62*, 377–380.
Vaandrager, B. L., Pharr, G. M. (1989), *Acta Metall 37*, 1057–1066.
von Mises, R. (1928), *Z. angew. Math. Mech. 8*, 161–166.
Wachtman, J. B., Maxwell, L. H. (1954), *J. Am. Ceram. Soc. 37*, 291–299.
Wang, J. C. (1984), *J. Mater. Sci. 19*, 809–814.
Weertman, J. (1955), *J. Appl. Phys. 26*, 1213–1217.
Weertman, J. (1957), *J. Appl. Phys. 28*, 362–364.
Wiederhorn, S. M. (1967), *J. Am. Ceram. Soc. 50*, 407–414.
Wiederhorn, S. M., Bolz, L. H. (1970), *J. Am. Ceram. Soc. 53*, 543–548.
Wiederhorn, S. M., Freiman, S. W., Fuller, E. R., Simmons, C. J. (1982), *J. Mater. Sci. 17*, 3460–3478.
Wiederhorn, S. M., Roberts, D. E., Chuang, T. J., Chuck, L. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, 602–608.
Williams, D. P., Evans, A. G. (1973), *J. Testing Eval. 1*, 264–270.

一般阅读资料

Atkins, A. G., Mai, Y.-W. (1985), *Elastic and Plastic Fracture*. Chichester: Ellis Horwood.
Cannon, W. R., Langdon, T. G. (1983), "Creep of Ceramics: I – Mechanical Characteristics", *J. Mater. Sci. 18*, 1.
Cannon, W. R., Langdon, T. G. (1988), "Creep of Ceramics: II – An Examination of Flow Mechanisms", *J. Mater. Sci. 23*, 1.
Davidge, R. W. (1980), *Mechanical Behavior of Ceramics*. Cambridge: Cambridge University Press.
Evans, A. G., Langdon, T. G. (1976), "Structural Ceramics", *Prog. Mater. Sci. 21*, 171.
Frost, H. J., Ashby, M. F. (1982), *Deformation Mechanism Maps*. Oxford: Pergamon Press.
Green, D. J., Hannink, R. H. J., Swain, M. V. (1989), *Transformation Toughening of Ceramics*. Boca Raton: CRC Press.
Hirth, J. P., Lothe, J. (1982), *Theory of Dislocations*. New York: Wiley.
Kanninen, M. F., Popelar, C. H. (1985), *Advanced Fracture Mechanics*. Oxford: Oxford University Press.
Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R. (1976), *Introduction to Ceramics*. New York: Wiley.
Lawn, B. R., Wilshaw, T. R. (1975), *Fracture of Brittle Solids*. Cambridge: Cambridge University

Press.
McColm, I. J. (1990), *Ceramic Hardness*. New York: Plenum Press.
Nye, J. F. (1979), *Physical Properties of Crystals*. Oxford: Oxford University Press.
Sprackling, M. T (1976), *The Plastic Deformation of Simple Ionic Crystals*. London: Academic Press.

8 陶瓷系统中的韧化机理

Paul G. Becher
Metals and Ceramics Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, U.S.A.
L. R. Francis Rose
Aeronautical Research Laboratory, Defense Science and Technology Organization,
Fishermens Bend, Victoria, Australia
(郭景坤译　刘桂菊校)

目录

符号与缩语表

a	裂纹半长度
A	横截面面积
a_0	起始裂纹长度
Δa	裂纹张力
C	数字因子
c	外形
d	晶粒尺寸
D	相变应变的膨胀组元
E	(复合材料的)杨氏模量
E'	起决于杨氏模量和泊松比的函数
E^c	氧化锆增韧复合材料的杨氏模量
E_f	纤维的杨氏模量
E^m	基体相的杨氏模量
E^w	晶须的杨氏模量
e_{ij}^T	相变应变的张量组元
f	相变材料或纤维在基体体材料中的体积分数
$f(d/x)$	描述应力集中的函数
F	力
G_c	总断裂功或增量
G_m	基体体材料的断裂功
G_0	本征断裂功
ΔG^T	四方-单斜相变时的能量消耗
ΔG^{T*}	在选定温度下由于增强了相变能力而增加的 ΔG^T
$\Delta G_c^{t\to m}$	四方-单斜相变时的化学自由能变化
h	(稳定)相变区的宽度
$J(c)$	埃希尔贝-赖恩 J 积分
J^m	在基体中裂纹尖端扩展所消耗的能量
ΔJ^{cb}	裂纹桥联过程所消耗大能量
ΔJ^{fb}	摩擦所消耗的能量
ΔJ^{gb}	基体晶粒桥联所消耗的能量

ΔJ^{po}　晶须拉出所消耗的摩擦能

K　弹性常数

K　应力强度因子

K_c　临界或稳定断裂韧性

$K^F(s)$　从微裂纹尖端作用到距离 s 的单位强度的点作用力所导致的韧性

K_I　作用应力强度

K^m　基体相的断裂阻力和固有韧性

K_c　稳定韧性增量

K^R　额定应力强度因子或裂纹-生长阻力

K_{tip}　局部应力强度因子

K_0　在没有增韧效应时的局部或基体韧性(起始韧性)

K_∞　微小或远场应力强度因子

$\Delta K(\Delta a)$　由于相变引起的韧性增量

ΔK_b　由于桥联引起的韧性增量

ΔK^T　相变增韧的贡献

$\Delta K^{uc}, \Delta K^{uc'}$　微裂纹形成对增韧的贡献

ΔK^{WT}　等轴晶须对韧性的桥联的贡献

l　桥联长度

L　计量长度

l_c　完全发育的长度

l_{db}　界面解离范围

l_e　起始埋入长度

l_{po}　拔出长度

m, m^*　相变区尺寸常数

M　常数

M_b　突发型转变的马丁氏相变起始温度

M_s　马丁氏相变起始温度

M_s^0　无内应力时的马丁氏相变温度

P　负荷

r　晶须或纤维的半径

r_{uc}　微裂纹区半径

s　到裂纹尖端的距离(固定间距)

S　相变应变的剪切组元

s_{ij}　应力偏张量

$\Delta S^{t \to m}$　四方-单斜相变的熵变

T　绝对温度

$T(a)$　桥联应力分布

T_0　无应力颗粒的四方-单斜相变温度

T_{ST}　应力冻结温度

u　开放裂纹的位移

u_c　最大开放裂纹位移

ΔU_1　四方-单斜相变所需内应变能量变化

ΔU_T　四方-单斜相变所需外能量

ΔU_{SE}　四方-单斜相变所需外应变能量

V_f　晶须或纤维的体积分数

V_{gb}　桥联晶粒的体积分数

V_{po}　拔出晶须的体积分数

V^T　已相变氧化锆的量

W　试样的宽度

W_b　拉伸桥联结带到破裂的功

W_p　单位断裂表面的拔出功

x　到应力集中点的距离

y　到断裂平面的距离

α　热膨胀系数

α_A, α_c　结晶学上的热膨胀系数

α^m　基体相的热膨胀系数

α_r^f, α_Z^f　一根纤维的径向和轴向的热膨胀系数

$\Delta\alpha$　热膨胀系数差

γ　剪切应变

γ^I　界面断裂能

γ^w　晶须(纤维)断裂功

γ_{IC}　裂纹向前扩展一个增量所需的半能量

δ　通过一个单形变的位移

δ_c　因起断裂的位移

δ_c　无负荷下的残余应力

δ_{ij}　克朗奈克 δ

δ_o　形成变行带的位移

δ_{max}　最大拉伸

Δ　总负荷点位移

Δ^*　设计到 Δ 负荷的贡献

Δ_o　在断裂时负荷点位移

ε　额定应变

ε_c　额定断裂应变

$\varepsilon^T, \varepsilon_{ij}^T$　相变应变张量,元素

$\varepsilon_r{}^T, \varepsilon_Z{}^T$　径向和轴向应变

θ^T　膨胀应变

$\mathscr{K}_{\mathrm{I}}$	转变相的体模量
λ	机械柔量
μ	摩擦系数
ν	泊松比
σ, σ_{ij}	描述主要应力的张量,张量元素
σ	应力
σ_b, σ_b	桥联应力
σ_a	外加应力
σ_c	在静张力态下相变的临界应力
σ_I	内残余应力
σ_M	基体裂纹扩展的特征应力
σ_n	作用垂直于界面的应力
σ_u	不稳定时裂纹扩展的外加应力
σ_{TEA}	热膨胀各向异性应力
σ_c^T	引起马丁氏相变的(临界)外加应力
$(\sigma_c{}^T)_0$	不存在内张应力时所需应力
$\sigma_c{}^{uc}$	引起微裂纹所需应力
$\sigma_f{}^w$	晶须的张断裂强度
$\sigma_z{}^T$	在基体中的轴向残余应力
σ_0	在应变软化应力-应变曲线中的最大值
τ	剪切应力
τ_c	在纯剪切状态下相变的临界应力(纯剪切力)
τ_1, τ_j	界面剪切应力
τ_{gb}	晶粒拔出的摩擦剪切应力
ψ	无量纲几何因子
Ω_c	相变反应能临界值
PSZ	部分稳定氧化锆
TEA	热膨胀各向异性
TZP	四方氧化锆多晶体
ZTA	氧化锆增韧氧化铝
ZTC	氧化锆增韧陶瓷

· p. 414 ·

8.1 引　言

脆性材料断裂时，通常是通过主裂纹的扩展来消耗一部分应变能来获得断裂韧性 $K_c = (2\gamma_{IC} \times E)^{1/2}$ 的改进。$2\gamma_{IC}$ 是裂纹前进一个增量所需的能量，裂纹前进意味着两个新裂纹表面的形成，E 是材料的杨氏模量。断裂韧性的增加程度取决于消耗由外加应力所供给的应变能过程的影响度。金属系统的最高断裂韧性范围为 10—150MPa · $m^{1/2}$。

上述主要是由于在裂纹区域中因位错活动引起的塑性变形的贡献所致(Pellini，1977)。而大多数单质陶瓷和玻璃的最高断裂韧性范围约为 0.5—6MPa · $m^{1/2}$(Kelly 和 Macmillan，1986)。

然而，人们不能去创造塑性变形以获得韧性的增加。氧化铝单晶中，在大多数裂纹面方向上的断裂韧性值为 2—3MPa · $m^{1/2}$，在基面或近基面方向上断裂韧性超过 4MPa · $m^{1/2}$(Wiederhorn，1969；Becher，1976)。多晶氧化铝的韧性在 2.5—5MPa · $m^{1/2}$范围中，取决于它们的显微结构特征(Rice 等，1981)。最近在这方面的进展导致陶瓷韧性发展为 10—20MPa · $m^{1/2}$的范围。连续纤维补强复合材料会大于此值，这取决于纤维的排列或织构，裂纹平面的取向和界面性质。

Wei 和 Becher(1984)，Prewo 和 Brennan(1980)，Becher 等(1988)，Evans(1988)等人分析这些过程和机理后认为，对断裂韧性改进有重大贡献的是裂纹钉扎与裂纹偏转的耦合，裂纹桥联和弥散颗粒和脆性补强相的拔出以及/或应为诱导微裂纹。应力诱导的马丁氏相变增韧(Evans，1988；Evans 和 Cannon，1986；Green 等，1989)和在弥散相中的塑性(Evans，1988；Kristic 等，1981；Sigl 等，1988；Chermant 和 Osterstock，1976；Pickens 和 Gurland，1978)也被认为是补强陶瓷的断裂阻力。例如在碳化钨陶瓷中在钴基结合剂中增加结合剂相的含量以增加塑性变形，使它们的断裂韧性从小于 10MPa · $m^{1/2}$增加到大于 20MPa · $m^{1/2}$(Chermant 和 Ostersteck，1976；Pickens 和 Gurland，1978)。

· p. 415 ·

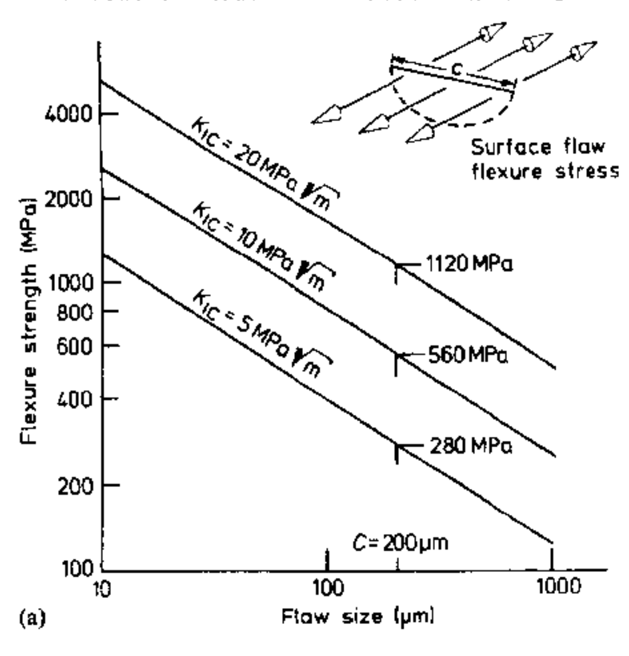
我们为什么如此关心断裂韧性呢？因为事实证明陶瓷的低断裂韧性或阻抗在它们的应用和发展中是最薄弱的环节。我们能通过精细的工艺与加工而得到具有十分高抗弯强度的大尺寸试样，且已成功地在某些情况下保持这样高的强度。在很多情况下，强度对缺陷尺寸是很敏感的，除非在工艺上严密控制，使引人的缺陷和裂纹最小，不然强度值就会很分散(即低的韦伯模数)。例如：对细晶粒的氧化铝陶瓷，精密制备与加工使裂纹和缺陷的尺寸很好地保持低於 50μm 的水平，则它的抗弯强度可以达到 700MPa，即使小心地制作，由于在使用过程中引起的损伤，例如由于静态负荷的慢裂纹生长、循环疲劳、蠕变损伤、热梯度或冲击、机械冲击或接触损伤亦会使低韧性陶瓷大幅度降低它们的强度。断裂强度对缺陷尺寸的敏感性通常意味着设计陶瓷部件(以及通常受这些设计所限制)，以排除或最大限度减少在使用中有张应力，或者是只利用它们的潜在的张-弯强度的一小部分。这样的材料设计途径就能使陶瓷材料在较宽广的范围中应用。

让我们简要地看看使用者如何得到这些好处？如 Griffith 关系式中描述的(Griffith，1920)，脆性陶瓷的抗弯和抗张强度取决于裂纹-应力几何参数和韧性对缺陷尺寸的平方

根之比的乘积。对一给定的断裂韧性(如 5MPa·$m^{1/2}$),断裂强度随缺陷尺寸的减少而增加,如图 8-1(a)所示。假如通常在一复杂形状的部件中的缺陷是约 100μm 或更大些,对这样一个材料,从检验的部件中,其强度只能保证为 395MPa,有半个便士的表面缺陷存在。其次,我们可以在图 8-1(a)中看到,韧性从 5 10,然后到 20,在同样缺陷尺寸范围时,其最小的强度可以从 395MPa 增加到 790MPa,再到 1580MPa。在断裂韧性值是 20MPa·$m^{1/2}$时,为了要达到最小的、所要求的强度,在生产中亦可允许较大的缺陷尺寸。例如,要得到强度为 790MPa 的材料,其韧性达 20MPa·$m^{1/2}$时,缺陷尺寸可高达 400μm,这样可以使更多的部件通过检验。

· p. 416 ·

在我们讨论增韧机理及材料和显微结构参数对最终韧性影响时,让我们澄清一下在



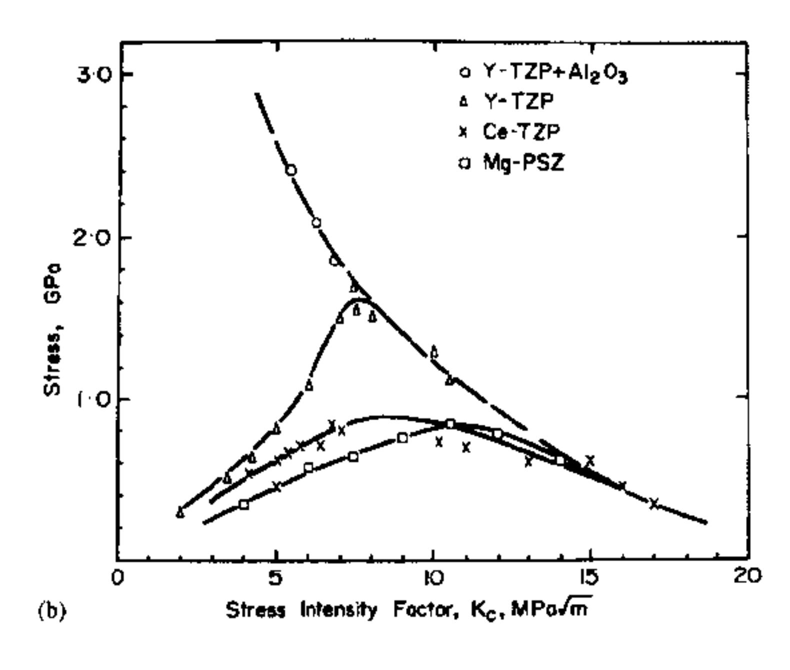


图 8-1 随韧性变化的强度-韧性关系。(a)在完全线弹性情况中,对给定的缺陷尺寸,增加韧性可允许对陶瓷施加较大应力。例如,若是 200μm 半径的表面缺陷,这是常规可以测出的具有 20MPa·$m^{1/2}$韧性的陶瓷就可以有约 900MPa 的强度,而通常只有 5MPa·$m^{1/2}$韧性值的材料,就只有稍微超过 200MPa 的强度。(b)然而,当贡献于韧性的尺寸范围变得很大时,由于强度随进一步增韧而增加的关系,韧性-强度响应达到一极大值

本章描述的断裂韧性值的意义是什么。在探索导致高断裂韧性的过程中，有时用的测试技术并不能确定是在已知驱动应力条件下所得到的单个尖裂纹的值。在这里所用的韧性值是代表尖锐裂纹在确定定义的模型Ⅰ负荷条件下的生长。我们也认识到，即使用这样的测试技术，所得到的断裂韧性值也只是一个范围的值。有一个理由是材料呈现出当裂纹长度增加而提高裂纹生长的阻力，即 R 曲线行为，这往往是对增韧陶瓷而言。这里，我们仅讨论对已扩展的裂纹的韧性值，韧性是达到一个峰值或渐近值。陶瓷领域是有利于我们了解在脆性材料中的断裂和裂纹生长，缺陷对强度断裂和高温下形变的影响的。当然，人们必须熟悉整个方面，而不仅是增韧过程，才有能力恰当地设计材料。对不熟悉的人来说，有关这些题材有很多教科书，读者可参阅《陶瓷断裂力学丛书》(Bradt 等，1974－1978)和《脆性固体的断裂》(Lawn 和 Wilshaw，1975)。

8.1.1 增韧陶瓷的分类

陶瓷的增韧机理按其分属可分成两大类：

(i)在裂纹尖端周围分布着非弹性变形的区域，它们是由於相变或微裂纹或由两者所引起的。

(ii)由纤维或晶须，或是未破坏的带状第二相等所引起的裂纹桥联。

• p. 417 •

在一给定材料中，两个类型的机理都可起作用，事实上显微结构对性能的控制主要考虑的是两种(或更多)机理协同作用的决定条件。

第一种类型的机理是考虑增加材料的固有韧性，而第二种类型则是关于补强剂的机理，它是由于通过裂纹面来提供负荷的转移以降低裂纹的驱动力。然而，基于这样考虑的分类通常不能很清楚地区别开来的，这在很大程度上取决于长度大小的作用，特别是多种机理作用于不同显微结构长度尺寸时(参看第 8.2 节)。

第一种类型机理的主要例子是相变增韧，它主要是由氧化锆在应力诱导下使四方相结构到单斜相结构的转变引起的，虽然在原理上亦可由其它可以相变的陶瓷(如氧化铪)来代替。氧化锆增韧陶瓷基于它们的显微结构可分成以下三种(Claussen，1985)：

(i)部分稳定氧化锆(PSZ)，它包含完全稳定的立方氧化锆，同时含有纯四方相氧化锆沉淀物。这种显微结构是由于所用的稳定剂如氧化钙或氧化镁的量低于完全稳定所需的量时分解而成的。这些材料分别被称为 Ca-PSZ 和 Mg-PSZ。

(ii)四方氧化锆多晶体(TZP)，由于某些溶质如氧化钇或氧化铈的存在，其单相的四方结构可在室温下保持，被分别称为 Y-TZP 或 Ce-TZP。

(iii)四方氧化锆在其它氧化物特别是氧化铝基体中的两相弥散。

相变增韧在结晶学上和其它方面已为 Green 等(1989)、Rühle 和 Evans(1989)作了综合性评述。

裂纹桥联增韧的主要例子是纤维补强陶瓷基复合材料，它具有至今为止所有陶瓷系统中所能达到的最高韧性(20MPa • $m^{1/2}$)。最著名的例子是在一微晶玻璃基体中用连续的 SiC(Nicalon)纤维(Prewo 等，1986；Mah 等，1987)以及用一种纤维的预型件用化学气相浸渍法制备的 SiC-SiC 复合材料(Lamicq 等，1986)。

• p. 418 •

金属-陶瓷复合材料以金属或陶瓷是否连续相而区分为两大类。前者的一个众所周知的例子是 WC-Co，其中 Co 结合剂形成连续相(Sigl 等，1988)。一个更近的例子是 Al-Al_2O_3 复合材料，是用连续熔融氧化的 Lanxide 工艺制备的(Urquhart，1991)。在这两个例子中，观察到了由于延展性的带状物质的裂纹桥联，但在连续的金属相中也有塑性变形的分布区在裂纹的周围形成，这是对韧性的主要贡献(Marshall 等，1991)。另一方面，以陶瓷为连续相，延展性的金属相则以颗粒或纤维形式存在，则裂纹桥联是主要的增韧机理(Deve 和 Maloney，1991)。层状的金属-陶瓷复合材料特别被用于金属间化合物的增韧(Deve 等，1990，Odette 等，1992)，相对于弥散一种棒状的韧性相，它显示出更优越的性能(Heredia 等，1992)。

用延展相增韧曾得到突出的高韧性，例如，W-3R 纤维增强的 $TiTaAl_2$，$K_c=55MPa\cdot m^{1/2}$(Deve 和 Maloney，1991)，但 Rao 等(1992)曾指出在循环负荷下，由于延展的带状物的疲劳断裂，它会严重地降解。一种 γ-TiAl 金属间合金添加了 10Vol%的 5μm 的延展性的 TiNb 颗粒，其韧性从 $8MPa\cdot m^{1/2}$增加到 $30MPa\cdot m^{1/2}$以上，但在循环负荷下发生裂纹生长，应力强度因子则低到 $6MPa\cdot m^{1/2}$，这是远低于在单调负荷下在复合材料中起始开裂所需的水平($15MPa\cdot m^{1/2}$)(Rao 等，1992)。

较成功的增韧机理也使韧性的测量和对这些测量的解释大大地复杂化了。对玻璃或陶瓷的单晶体的韧性测量如此方便的压痕技术一般地对增韧陶瓷是不适宜的，特别是对相变增韧陶瓷，由压头所形成的裂纹会完全被抑制住(Hannink 和 Swain，1989)。一般地，韧性的增加会伴随着增大破坏区，它的大小会与固有的强度　　限制的缺陷的尺寸相仿或甚至更大。一旦这种现象发生，早期用来说明强度、韧性和固有缺陷尺寸的传统关系如图 8-1b 所示就不再适用了。这时强度对起始的缺陷尺寸变得不敏感了，这意味着在使用中容许更大的损伤容量和更大的可靠性，这是所希望的状态。另一方面，韧性的进一步增加就会使强度作相应的增加。事实上，在相变增韧陶瓷的情况中，增加韧性会伴随强度降低(Swain，1985；Swain 和 Rose，1986)。所能达到最大强度取决于发生从缺陷限度区域向相变限度区域的过渡时的韧性值。这一过渡的韧性与晶粒尺寸有关，是对氧化锆增韧陶瓷最重要的显微结构尺度。人们发现，对优化的强度的显微结构上的要求与优化的韧性的要求是并不一致的。

这种强度和韧性上的分歧，对金属是早就认识到了，在显微结构上设计的问题是增加强度而不危及韧性。然而在陶瓷中相对于金属来说，控制强度与韧性的细观力学之间有重大的差异。在陶瓷中的增韧机理似乎一般都伴随有应变-软化响应，这是来自在减小应力软化的(或受损伤的)材料的变形对断裂功的主要贡献。应变软化行为导致应变局部化到形变带，这样，在断裂时的整个应变并不提供延展性的直接测量；它也需要标出试样的表称长度或形变带的间距。

· p. 419 ·

从韧性的表征和解释的观点上的另一个复杂问题是当裂纹扩展时韧性增加(或裂纹生长阻力)，被称之为 R 曲线行为。这意味着不再有一个统一的很好确定的断裂韧性值，而被认为是一个材料常数。虽然，韧性偶然地达到一个平稳态，即稳态韧性，通常称作为临界断裂韧性 K_c。

这样就要求系统的实验研究必须结合理论模型以得到对韧性测试的可靠解释。这种

结合对从测量中提取真实的材料参数是特别重要的，这些测量构成依据和直接对实际有兴趣的性能进行评估，用这些材料参数的话来说，诸如磨损或抗热震。简单的经验途径去发展先进陶瓷和复合材料对解释各种组分对性能和特性的影响是不够的，而必须由表征断裂阻力（韧性）响应的理论框架和各种增韧机理来指明方向。据此，现有的表征韧性的概念框架和增韧机理在 8.2 节中首先被评述了。

同时，研究者必须考虑如何利用（或修正）理论去探索组成、显微结构、材料参数和试验条件的变化对特殊机理的增韧响应的影响。这些关系，有些在 8.3 节中讨论了。例如相变增韧陶瓷，转变到四方氧化锆的能力相对增加。韧性是一个临界的因素。材料研究者能用控制晶粒尺寸和/或所用的溶质来保持四方相。增韧效应的优化要求测出显微结构和组成变化对四方相可相变性的影响，一条途径是检查出如何影响马氏体的开始温度 M_s，这个温度是四方相在冷却时开始转变为单斜相。这是唯一能在氧化锆陶瓷及其复合材料中确定的。另一条途径是确定引起相转变所需的外加应力，但在复合材料系统中，通常不能测出其应力-应变响应中的非线性。虽然，用 M_s 温度则需要将相变热力学结合到相变增韧的力学上的描述，参看等 8.3.1 节。理论相似的应用（和修正）提供了确定和试验裂纹桥联机理导出的增韧贡献所表现出材料特性的作用的方法。事实上，增韧力学和增韧机理的各章节对了解和优化陶瓷系统的增韧行为是相互补充的。

8.2 增韧机理

8.2.1 韧性的测量

• p. 420 •

材料的韧性就是对裂纹生长的抵抗能力。有两种不同的或相关的传统上用于脆性材料韧性的测量途径。它们是：(i)断裂功 G_c（每单位断裂纹而积）；(ii)临界断裂韧性 K_c，代表裂纹生长不稳定进行时，临界应力强度因子 K 的值。两种测量之间的关系为

$$G_c = K_c^2/E \tag{8-1a}$$

$$E' = E \qquad \text{（平面应力时）}$$

$$= \frac{E}{1-\nu^2} \qquad \text{（平面应变时）} \tag{8-1b}$$

E、ν 分别为材料的杨氏模量和泊松比（Lawn 和 Wilshaw，1975）。各种测量都有其优点。G_c 能完全通过实验测量和校正得到，而 K_c 需要详细的应力分析来确定 K 与外加负荷，裂纹长度和样品几何形状的函数标准试样的几何形状（Tada1985；Murakami，1987），以致于从实验上测量 K_c 比 G_c 操作起来更方便、简单。而且由于 K 与外加负荷存在线性关系，这样复合加荷系统 K 的数值可以通过独立分系统的贡献叠加而获得。

脆性断裂机理内容中，断裂韧性 K_c（或等效地称断裂功 G_c）被认为是独立于裂纹长度的材料常数。但这种传统的法测对于增韧陶瓷却不能充分说明问题。用极薄刀片锯出初始裂纹，使其外廓形状有利于稳定的准静态裂纹生长时，精密测量结果表明，纹裂生长的抗力一般随裂纹的扩张而增大。额定应力强度因子的数值（如，与当前裂纹长度，外加负荷，而忽略相变或裂纹桥联可能引起的效应时的 K 值），传统上被当作裂纹生长阻抗的测量值，命名为 K^R。当测量样品足够大时，K^R 自起始数值 K_0 随裂纹扩展单调增加，面到达

一个稳态值 K_c。这样，代替 K_c，可用 R 曲线（或 K^R 曲线）来表征裂纹生长的阻力，如图 8-2 所示为 Mg-PSZ 陶瓷（Heuer 等，1988）。这类 R 曲线行为被认为发生在金属材料，但首次由 Swain(1983)在 Mg-PSZ 陶瓷系统中检测到，从此它被认为也适合于传统的非相变的陶瓷系统，如多晶氧化铝系统（Swain 1986；Vekimic 等，1990）。

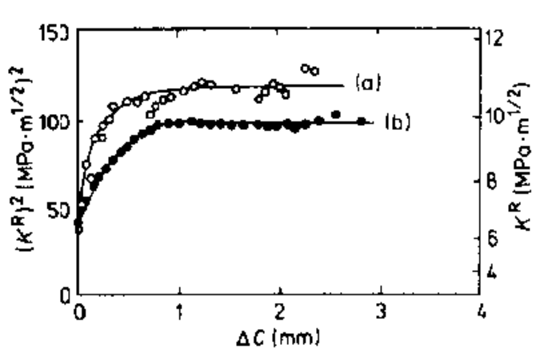


图 8-2 Mg-PSZ 的 K^R-曲线，用两种试样几何形状(a)，(b)，指出(i)裂纹生长阻抗的增长超过几个 mm，即大大地大于晶粒尺寸(≈50μm)，(ii)此种试样的 K^R 曲线关系现在还不完全了解(Heuer 等，1988)

· p. 421 ·

图 8-3 表明了 R 曲线行为对强度-韧性关系重要性。当施加均匀的（或接近均匀的）外加张应力 σ_a 时，应力强度因子 K 随裂纹长度 a 的平方根增大而增大：

$$K = \sigma_a \Psi \sqrt{\pi a} \qquad (8\text{-}2)$$

式中，Ψ 为无量纲的几何因子，取决于裂纹形状或样品几何特性（Lawn 和 Wilshaw，1975）。增加负荷，断裂发生在 σ_a 值时（$K=K_0$）。但起始裂纹一般比较稳定，也就是说裂纹生长阻抗比裂纹驱动力（$\mathrm{d}K/\mathrm{d}a<\mathrm{d}K^R/\mathrm{d}a$）增长更快，以致于需要进一步增加外加应力来维持裂纹生长。这个强度 σ_u 与裂纹扩展变得不稳定时的 σ_a 值对应。其发生的条件是：

$$K = K^R \qquad (8\text{-}3a)$$

和

$$\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}a} = \frac{\mathrm{d}K^R}{\mathrm{d}a} \qquad (8\text{-}3b)$$

如图 8-3 所示。依据传统的断裂机理，强度仅简单地与条件 $K=K_c$ 有关，，也就是说，强度由断裂韧性 K_c 和相应的起始裂纹长度 a_c 决定，而 R 曲线行为导致了附加条件适合于不稳定性的所给的方程(8-3b)，涉及到 R 曲线梯度。这变得尤其重要，当要求 K^R 从起始 K_0 增加到稳定值 K_c 的裂纹扩展区与缺陷尺寸相仿或更大时，然后，不稳定的断裂可能在 K 接近 K_0 而不是接近 K_c 时发生，以致于稳态韧性可能与非切口强度没有多大关系。尽管如此，K_c 与 K_0 相比，传统上仍作为表现在 R 曲线上的断裂韧性，虽然这些条款将在以后的章节中讨论，但应该表明，稳定态的韧性不控制强度。

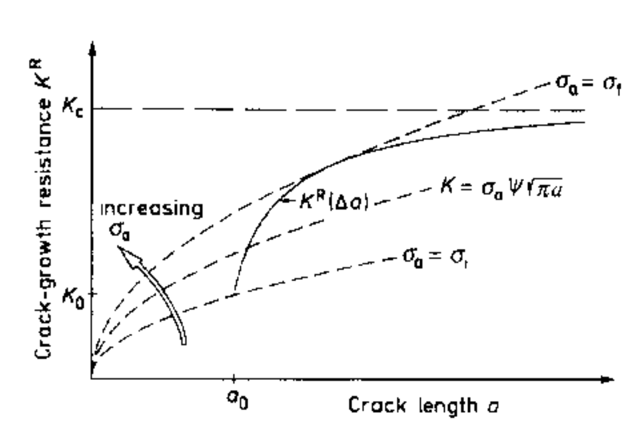


图 8-3 R 曲线的重要性。强度是外加应力使裂纹生长变得不稳定时的值。它相当于驱动力 K 和裂纹生长阻抗 K^R 间的正切条件

· p. 422 ·

为了从实验上确定 R 曲线，必须确保裂纹是稳态的和准稳态的，使用的样品的 K 值在实验负荷的条件下是裂纹长度 a 的减量函数。确保 K 是 a 的减量函数，必须考虑到样品和加

载设备的一致性。试样中长的起始裂纹一般来说较之加载设备更能保证其一致性，这是有利于稳定的位移控制试验。众所周知，一般有两种不同的R-曲线(Rose和Swain，1986)，分别对应于递增的断裂功 G_c 和应力强度因子 K^R，方程(8-1a)，通常适用于 G_c 和 K^R 的稳态值但不适用于R-曲线上的不稳定相(Rose，1987a)。实测R-曲线现在几乎仅指 K^R 曲线，因为 K^R 在实测时更容易确定，至少如果当前的裂纹长度能在裂纹扩散过程独立测量，例如使用基于监控样品柔量的移动显微镜。当然还应该注意到，确定裂纹尖端准确位置的不定性，特别在晶粒桥联的陶瓷中，裂纹尺寸测量的不准确，而影响 K^R 曲线。

不防假设通过始于一个长的起始裂纹而确定 R 曲线代表材料的性能，它应该与起始裂纹长度和样品的几何形状无关。但是如同图8-2所示的Mg-PSZ陶瓷一样，随着样品的几何形状变化而增加的证据。这些结果出现的原因还有待于探讨，同时也提出一个问题就是我们将什么作为材料的真实性能，一个似合理的方法将在8.2.2节中作介绍。

8.2.2 变形和断裂的现象学

增韧机理是施加一定的延展性给材料，对于陶瓷，这种延展性不可避免地与应变软化反应联系在一起，如图8-4所示的Ce-TZP陶瓷一样(Hannink和Swain，1989)。所以在上述变形基础上的额定断裂应力不能构成延展性测量的有用手段。

一个更有效的表征可以确定跨越形变带的应力-位错关系，如图8-5所示。从张力或弯曲实验推导这种关系时，必须考虑弹性变形材料在变形带外相对跨距和负荷设备的柔量。这类柔量拟比于线性弹簧，其对载荷点位移Δ的贡献 Δ^* 由下式给出：

• p. 423 •

$$\Delta^* = \frac{\lambda P}{AE} \tag{8-4}$$

式中，P 为负荷，E 为材料的杨氏模量，A 为截面积，所以材料的机械柔量 λ 为长度单位。假设在跨距 L 内，只有一个变形带形成，通过变形带的位移由下式给出：

$$\sigma = \Delta - \frac{(L+\lambda)\sigma}{E} \tag{8-5}$$

如图8-5(a)所示的张力测试图，假设是分段线性反应的话，其应力-应变和应力与位移曲线的关系能明确地如图8-5(b)，(c)所示。如果忽略机械柔量的贡献，Δ/L 为额定应变，图8-5(b)就代表了观察的应力-应变曲线。仅当满足条件

$$\frac{\sigma_0(L+\lambda)}{E} < \delta_c - \delta_0 \tag{8-6}$$

时，变形的软化部分能在负荷-点位移控制下，连续地被监控，否则一旦Δ接近 Δ_0，变形不稳定地进行，应力-应变曲线突然在 Δ_0 处结束，则是以脆性断裂的方式断裂。

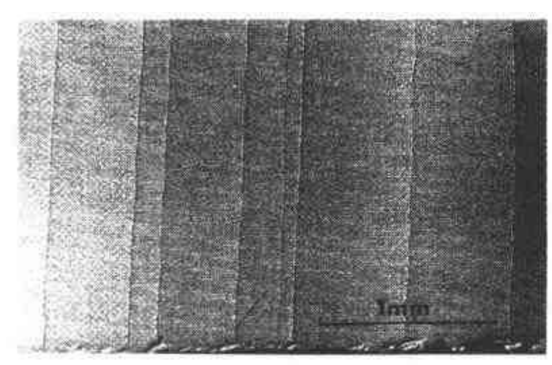


图8-4 Ce-TZP试样弯曲负荷下的张力表面，指出变形带垂直于主应力方向(Hanink和Swain，1989)

这种观察的重要性在于σ-δ曲线下的面积代表变形功，软化区域能对总的功作出重要的而且主要的贡献，具体取决于 δ_c 和 δ_0 的相对数值。在可变形陶瓷中，裂纹前的区

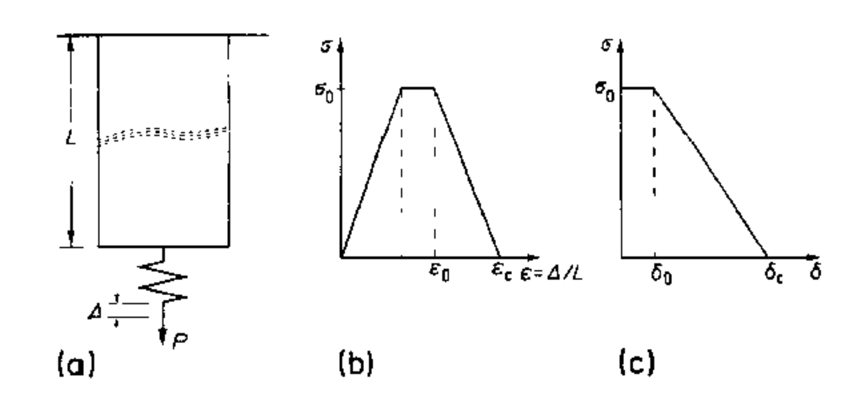


图 8-5 说明应力-应变曲线和应力-位移曲线通过变形带的关系，如文中讨论到跨度长度稳定性和机器刚度

域有较大影响，像一个 δ-控制测试装置能探测整个 σ-δ 曲线，而能应力测试一般仅显示非软化部分，除非满足条件式(8-6)。

图 8-4 表示出 Ce-TZP 陶瓷中应变局部化的趋势同样也能在增加张应力时 Mg-PSZ 陶瓷的表面变形图中出现，如图 8-6 所示(Marshall 和 Swain，1988)。

• p. 424 •

这些应力局部化对陶瓷的转变塑性的特征是一个重要的暗示。特别地，由导致宏观上均匀变形(Chen 和 Reyes-Morel，1986)的有限压力作用下的非轴向压缩所决定的转变参数，可能不能光滑地外推至张应力起支配作用的应力状态，此时变形趋向于局部化为带。同样的情形可以出现在玻璃聚合物中，并发现其屈服轨迹表现出两种不同的分支，分别对应于压力状态下的剪切屈服和张力状态时的剪切裂纹(Sternstein，1977)。

陶瓷基复合材料上拉伸载荷作用中，基体开裂的过程为处理局部变形带提供了有用的方式。其结果如图 8-7 所示(Marshall 等，1985)。基体裂纹在特征应力状态下扩展，当间距接近于两倍的载荷从基体转向于纤维的载荷转换长度时，裂纹密度达到饱和。每个单个由纤维桥联的裂纹都可看作是一个变形带，其行为可以用 σ-δ 曲线来表征。δ 定义为裂纹开放。另一方面，对于饱和状态时的基体裂纹间的固定间距 s，总的变形可以由应变来表







图 8-6 在增加张应力下 Mg-PSZ 的表面变形图，指出向变形带的局部化倾向。(A)395MPa；(B)400MPa；(C)406MPa(Marshall 和 Swain，1988)

征，这种应变暗示均匀变形超过计量长度 L(假设 $L \gg s$)。这样当计量长度 L 超过基体裂纹的饱和间距 s 时，应力-应变曲线足以描述这种关系。最后，当超过由纤维束强度决定的最大应力时，材料在减小应力时就开始分成两半，并伴随有断裂纤维在基体中的拔出。大多数这种拔出趋向于发生在通过基体中的一个裂纹处，以致于 σ-δ 曲线仍然是这个软化范围内变形的合适表征手段，这与通过一个活跃基体裂纹的应变局部化相一致。

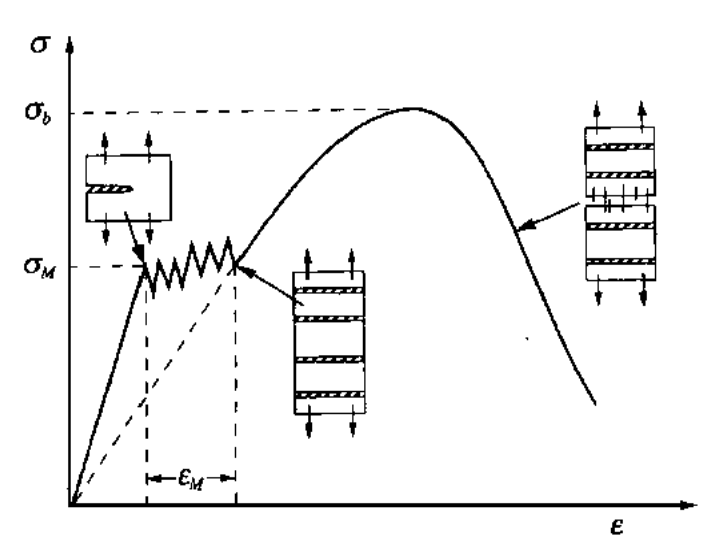


图 8-7　纤维补强陶瓷基复合材料的典型应力-应变曲线，说明纤维使变形向基体裂纹桥联的局部化现象

8.2.3　相变增韧

在过去几年中，有大量的相变增韧的理论模型。下面摘要了一些主要结果和假设。

主要的假设如下：

(i)裂纹尖端的非弹性变形是均匀的，如图 8-8 所示。由无应力的相变应变 $f\varepsilon^T$ 来表征，f 是相变材料的体积分数，随相变区的位置变化而变化，ε^T 是有效相变应变张量。强调的是 ε^T 不同于结晶学应变，因为孪晶和自调节变量的形成，减少了净相变应变中的剪切部分，而不是膨胀部分，因在 ZrO_2 陶瓷中四方相到单斜的相变有接近 4%的体积膨胀。事实上，迄今大部分理论工作都假设 ε^T 是纯膨胀性的。

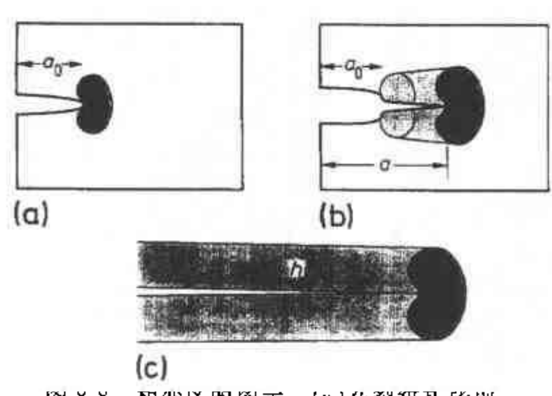


图 8-8　相变区的图示。(a)在裂纹扩张前，围绕原始缺口的起始区；(b)导向 R-曲线行为的过渡区；(c)稳态区($h \ll a-a_0$)

• p. 425 •

$$\varepsilon^T = \varepsilon_{ij}^T = \frac{\theta^T}{3}\delta_{ij} \tag{8-7}$$

式中，θ^T 是膨胀应变(≈4%)，δ_{ij} 是 Kroneckerδ。

(ii)裂纹尖端由局部应力强度因子 K_{tip} 表征，它不同于额定(或远场)应力强度因子 K_∞，由于相变区域的遮挡所致。

$$K_{tip} = K_0 \tag{8-8}$$

(iii)裂纹扩展 $K_{tip} = K_0$ 表征，其中 K_0

是在没有任何相变或其它过程贡献时的断裂阻力，它与相变区和裂纹扩展范围形状和大小无关。早期的研究工作中(McMeeking 和 Evans，1982)，K_0 被认为是完全相变材料的韧性，伴随相变使裂纹路径的扭曲度增加。最近，实际的选择是把 K_0 当成实验测得的初始韧性值(如图 8-2)。

设 $K^R(\Delta a)$ 为裂纹从起始锯槽扩展 Δa 时的韧性(即额定应力强度因子的数值)，$\Delta K(\Delta a)$ 为由于相变引起的韧性增量。

$$K^R(\Delta a) = K_0 + \Delta K(\Delta a) \tag{8-9}$$

至今，取得的主要结果如下：

(i)图 8-8(a)中起始区域(没有遮挡部分)

$$\Delta K(\Delta a = 0) = 0 \tag{8-10}$$

这个结果建立在纯的膨胀相变的基础上(Budiansky 等，1983)，但它可能作为一般的应用，至少是将 K_0 作为起始韧性值解释的第一个假设。

• p. 426 •

(ii)K^R 接近于稳定态 K_c 的值，K_c 作为一个裂纹扩展至图 8-8(c)定义的稳定区高度 h 相近时的韧性值(McMeeking 和 Evans，1982；Stump and Budianshy，1989)，

$$K^R(\Delta a > 3h) \approx K_c \tag{8-11}$$

实验发现，Mg-PSZ 陶瓷的 R 曲线一般延伸到比观察到的区域的高度大得多的距离，这说明不仅仅相变区域发展对 R 曲线有贡献，裂纹的桥联可能亦即有较大的贡献。

(iii)对于发生在临界等静应力 σ_c 的纯膨胀相变稳态区域的高度 h 用起始韧性 K_0 表示如下(Rose，1986b)：

$$h = \left[\frac{N(1+\nu)K_0}{\sigma_c - \sigma^*}\right]^2 \tag{8-12a}$$

$$\sigma^* = \frac{(1+\nu)Ef\theta^T}{30(1-\nu)} \tag{8-12b}$$

式中，N 是数字因子，其数值从 0.21($\sigma_c \gg \sigma^*$)增加到 0.29($\sigma_c \to \sigma^*$)。式(8-12a)最重要的特点是，当 σ_c 接近于 σ^* 时，区域的大小会增加到超过极限，这取决于相变应变。韧性比 K_c/K_0 在极限条件下也是无限的，这种条件被称作“锁定”(Amazig and Budiansky，1988a)。还注意到理论上区域的前沿边缘(Rose，1986)接近于半圆形状，它通过拉曼光谱(Marshall et al.，1990)在 Mg-PSZ 系统的韧性峰值所观察到。另外一种以稳态韧性 K_c 所表达的 h，与极限状态 $\sigma_c \gg \sigma^*$ 的式(8-12a，b)是一致的(McMeeking 和 Evans，1982)，即

$$h = \left[0.21\,\frac{K_c(1+\nu)}{\sigma_c}\right]^2 \tag{8-13}$$

(iv)稳态韧性增量可以用下式(McMeeking 和 Evans，1982，Rose，1987a)表示：

$$\Delta K_c = M\sqrt{h}\,\frac{Ef\theta^T}{1+\nu} \tag{8-14a}$$

$$M = 0.21\left(1 + 1.07\,\frac{S}{D}\right) \tag{8-14b}$$

式中，S/D 是两维相变应变的剪切和膨胀分量之比，剪切平面假定与裂纹平面倾斜 45°。

Mg-PSZ 和 Y-TZP 系统的实验观察结果符合式(8-14a)，如图 8-9 所示，但斜率不同，这是由于式(8-14b)中不同的 S/D 值所致。Mg-PSZ 的 $S/D=1$。Y-TZP 陶瓷的 $S/D\approx0$

(Rose,1987a)。

· p. 427 ·

对于正确的理论 M 值,有过许多讨论,它取决于区域前缘的形状(Evans 和 Cannon,1986;Chen 和 Reyes-Morel,1986;Lembro Poulos,1986;Chen,1991)。这形状取决于相变准则,将在下小节中讨论。图 8-10 所示的 Ce-TZP 的相变区域与我们认为的理论区域有很大的差别,并且建议是应变局部化而变成了变形带(Rose 和 Svoain,1988)。但是式(8-14a)仍然适用于 Ce-TZP 陶瓷(Yu 和 Shetty,1989),虽然 $M\approx0.14$ 远远低于 Mg-PSZ 系统的 $M\approx0.45$ 和 Y-TZP 的 $M\approx0.22$。

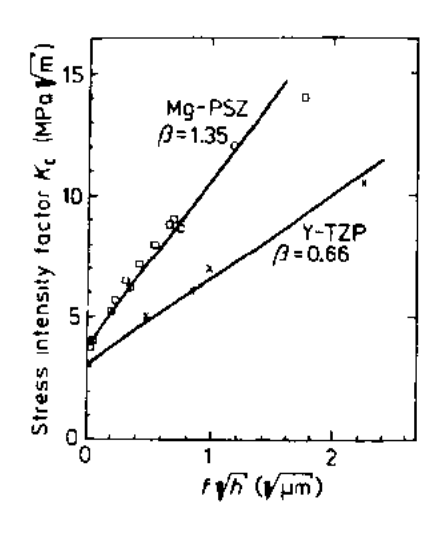


图 8-9 在两种相变增韧陶瓷中,稳态性和相变区大小的关系(Swain 和 Rose,1986)

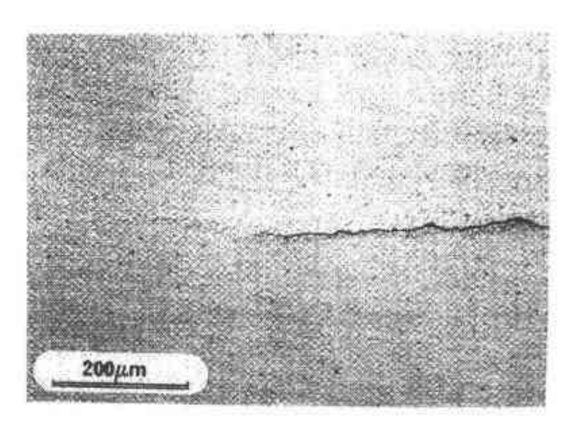


图 8-10 在 Ce-TZP 中伸长的相变区,说明应变的局部化(Rose 和 Swain,1988)

(v)上述结果也适合于两相材料,例如氧化锆增韧的氧化铝,条件是 E,ν 分别为两相材料的有效弹性常数,膨胀 θ^{T} 由下式取代:

$$\frac{3(1-\nu)\theta^{T}}{1+\nu+2E/(3\mathscr{K}_{t})}$$

式中,$\mathscr{K}_{t}$ 是转变相的体模量(Rose,1987a,Karihaloo,1991)。这些材料系统中相变一般伴随有微裂纹的产生(Rühle 等,1987,lutz 等,1991)。应力诱导的相变增韧,从能量的角度可以描述为由于附加的相变功,而增加了断裂功,事实上这是比基于应力分析更简化的方法(Evans 和 Heuer,1980;Kreher 和 Pompe,1981)。然而对于这种方法的严肃争论涉及到许多错综复杂的关系,以致难以扼要说明(Budiansky 等,1983;Rose,1987a)。还注意到,微裂纹也能被作为消耗能量的机理,类似于相变。虽然可以通过稳定态的增韧进行粗略的估计,但严密的分析并不简单(Hutchinson,1987),事实上,这种粗略的估计在实际应用中已足够精确(Kreher 和 Pompe,1984),尤其对于相变增韧

$$G_{c}=G_{0}+W_{t} \tag{8-15a}$$

$$G_{0}=K_{0}^{2}+E' \tag{8-15b}$$

式中,W_{t} 为单位断裂表面的相变功,由下式给出:

$$W_{t}=2\int_{0}^{h}\mathrm{d}y\int_{0}^{f(y)}\sigma_{c}(f)\epsilon_{ij}^{T}f\mathrm{d}f \tag{8-15c}$$

式中,$\sigma_{c}(f)$ 为相变临界应力,取决于已经相变的体积分量 f,它随离断裂面的距离 Y 的大

小而变化。

8.2.3.1 相变标准

• p. 428 •

Eshelby(1957,1961)提出了伴随相变的能量变化的有限分析,从适合于应力诱导相变公式化的标准化观点,最重要的概念是能量相互作用密度 $\sigma\epsilon^{T}$,σ 为主要应力(由于外加负荷和来源于内部的应力,如对已经相变的材料)。这个概念构成应力诱导相变和无外加应力时而自发发生的能量变化间的主要差别。结果相变标准的自然选择就是当 $\sigma\epsilon^{T}$ 达到临界值 Ω_c 时发生相变:

$$\sigma\epsilon^{T} = \Omega_c \tag{8-16}$$

其中 Ω_c 主要取决于已相变的体积分数、测试温度、工艺过程、显微结构参数,如晶粒尺寸等,将在 8.3 节中进一步讨论。在这一小节中,Ω_c 可以认为是材料的一个常数。

Chen 和 Reyes-Morel(1986)在他们实验的基础上,归纳了另一个相变标准,其实验涉及到在有限应力下的非轴向压缩。当假设下列条件时(Sun 等,1991),这个标准与式(8-16)是一致的。

(i)ϵ^{T} 的剪切部分与主要应力 σ 的剪切部分匹配。

(ii)相变应变的剪切与膨胀部分之比保持不变,不管相变发生的应力条件下。用的标准式如下:

$$\epsilon^{T} \equiv \epsilon_{ij}{}^{T} = \frac{\theta^{T}}{3}\delta_{ij} + e_{ij}^{T} \tag{8-17a}$$

$$\sigma \equiv \sigma_{ij} = \sigma\delta_{ij} + S_{ij} \tag{8-17b}$$

假设(i)暗示:

$$\epsilon_{ij}^{T} \propto S_{ij} \tag{8-18}$$

所以式(8-16)可以重组如下列形式(Chen 和 Reyes-Morel,1986;Chen,1991):

$$\frac{\sigma}{\sigma_c} + \frac{\tau}{\tau_c} = 1 \tag{8-19a}$$

$$\sigma \equiv \frac{1}{3}\sigma_{kk} \tag{8-19b}$$

$$\tau \equiv \left(\frac{1}{2}S_{ij}S_{ij}\right)^{1/2} \tag{8-19c}$$

式中,σ_c 和 τ_c 分别为相变时等静张应力状态的临界应力和纯剪切力。

• p. 429 •

式(8-16)中相变应变 ϵ^{T} 的合适选择是一个争论点,至今还没有完全解决。从逻辑上选择,ϵ^{T} 应该贡献临界尺寸的萌芽状态时的有效应变,超过它相变就不稳定地进行(Cohen,1972),也就是说相变标准应该涉及到还未从实验测得的成核应变而不是 Chen 和 Reyes-Morel(1986)监测的宏观应变。然而实验数据与式(8-19a)—(8-19c)吻合得非常好,支持了(8-16)式中使用宏观相变应力 ϵ^{T}。相变增韧模型内容中另一个潜在的更严格的目标是拉伸变形中的合适 ϵ^{T},如图 8-4 所示,可能不同于以压缩为主导实验时的显宏观均匀应变。两种均需要进一步的研究工作而阐明。

8.2.3.2 理论模型的途径

发展了两个主要的途径来建立由于应力诱导相变增韧的模型。首先的一个途径是设法找到用于描述非线性非弹性反应的基本方程,类似于金属的塑性(Budiansky 等,1983;Lambropoulos,1986)。这种方法对应变硬化材料特别有效。按 Budiansky(1983)所述的在式(8-16)中给出的相变标准,其中 f 相应于临界相变,与 Ω_c 无关,控制非弹性变形方程的数学特性为双曲线型而不是椭圆型。这表明应变局部化的倾向,由 Budiansky(1983)注意到,但未进一步研究。应变局部化在金属塑性学和地球物理学中已进行了深入的研究(Cowie 和 Tuler,1987)。但对发展一个对应力分析相符的计算方法还有许多严重的困难,例如,基于有限元法的应力分析,因为其结果可能对所使用的离散化程序具有十分敏感性。

第二个途径通过应变中心分析模拟相变(Seyler 等,1984;Rose,1986a,1987a),这种方法传统上应用于材料科学,其分布位错或位错堆积用于模型塑性变形(Mura,1982)。这种方法有几个优点:(i)最根本的材料响应是弹性,因而使用叠加原理,可以大大易于计算;(ii)当正确保持必须特性如换算关系时,应变中心可以以位错堆积方式概括起来简化计算;(iii)显微结构的相互作用更容易溶于模型之中;(iv)那些与应力中心分布有关的运动学方面能明确地从动力学方面分离出来,后者取决于合适的相变标准的公式化。从与正确相变标准有关的不确定性应变局部化趋势的角度看,这些优点特别重要。应变局部化的趋势在这里对相变局部的模型建立并没有产生问题。

8.2.4 裂纹桥联

在纤维(晶须)增韧陶瓷中,裂纹桥联是最明显不过的了,现在认为它对韧性有着重大的贡献,即使是像 Al_2O_3 这样的传统多晶陶瓷。后者的情况下,桥联是由于未断裂带,或伴随裂纹生长的两个相近的裂纹面之间的摩擦作用而形成的(Swanson 等,1987,Vekinis 等,1990)。增韧可以从两种观点来表征。从能量的观点伸展桥联带至断裂的功 W_b 对总断裂功 G_c 有附加贡献,即

$$G_c = G_0 + W_b \tag{8-20}$$

G_0 为本征断裂功。例如对纤维补强脆性基体材料有

$$G_0 = (1 - V_f)G_m \tag{8-21}$$

• p. 430 •

式中,G_m 是基体材料的断裂功,V_f 为纤维体积分数。从另外一个观点来看,桥联带或补强剂是通过裂纹面转移载荷的,因面减少裂纹尖端的应力强度因子至额定值,该值是没有桥联的情况下相对于一给定裂纹长度的,也就是说桥联带遮挡了裂纹尖端。本节综述了这两种观点的主要结果。

为了简化计算,通过作用于裂纹面的分布的应力 σ 来建立由桥联带或补强剂所致的载荷转移模型。这个转移了的应力 σ 与裂纹开口 U(裂纹面间的相对位移)间的关系是材料的最基本性能,以表征桥联特性,如前面 8.2.2 节中所述那样。在裂纹扩展的任何阶段,如图 8-11(a)所示,额定应力强度因子可表达如下:

$$K^R(\Delta a) = K_0 + \Delta K_b \tag{8-22a}$$

$$\Delta K_b = \int_0^{sb} K^F(s)\sigma_b(s)ds \tag{8-22b}$$

K_0 为本征韧性值(即准静态裂纹生长过程中 $K_{tip}=K_0$)由桥联产生的韧性。增量 ΔK_b 可表达成桥联区 $K(s)$ 的积分，$K^F(s)$ 为图 8-11(b)中所示，通过桥联应力 $\sigma_b(s)$ 施加于裂纹尖端，由作用在距离此尖端 s 处的单位强度的点作用力而产生的韧性 K 值，对几种样品形状的 $K^F(s)$ 的表达式已经总结出来(Tada，1985；Mura Kami，1987)。一般来说，$K^F(s)$ 取决于形状参数如裂纹长度 a，样品宽度 w。作为第一个近似这种依赖关系可以忽略，如果桥联长度比所有另外的尺寸(如 a，w)小得多的情况下，这些尺寸与小范围裂纹桥联对应，其中裂纹可以看作是半无限的。Tada 于 1985 年给出了 $K^F(s)$ 的表达式

$$K^F(s) = \sqrt{\frac{2}{\pi s}} \tag{8-23}$$

• p. 431 •

如果像图 8-11(a)所示，假设裂纹始于非桥联的锯口，桥联的长度 l 必须小于或等于裂纹扩展 Δa。这样从 R 曲线上 ΔK_b 和 K^R 将随 Δa 增长而增大，直至桥联带或纤维断裂。在小规模桥联的前提下，裂纹将在恒定的稳态的 K^R 值时连续生长，这时的 K^R 值定义为 K_c。这种稳态下的 K_c 和稳态断裂功 G_c 有下列的关系式(8-1a)：

$$G_c = K_c^2/E'$$

强调的是断裂功增量 G^R 与 K^R 的关系仅适应于稳态开裂，严格地说是小规模桥联。在另外的情形下，G^R 与 K^R 之间没有简单的满意关系，虽然式(8-1a)在实验误差范围内仍然成立。图 8-11c 所示，选择围绕桥联区的等值线 C，利用 Eshelby-Rice 的 J 积分来估测裂纹面的情况，因为积分与路径无关，于是有

$$J(c) = \frac{K_0^2}{E'} + \int_0^{\mu\max} \sigma(s)du(s) \tag{8-24}$$

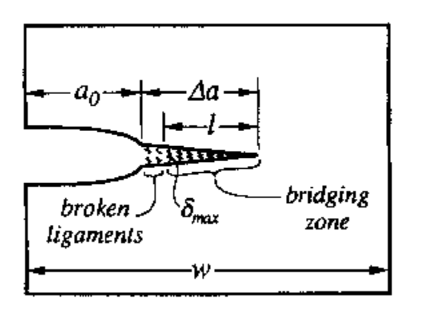
上述关系适合于桥联区未完全发展和区域长度 l 与其它尺寸诸如 a 或 w 相比没有限制的条件下。然而 $J(c)$ 能严格地用仅是稳态开裂下断裂功增量来表示，这意味着在裂纹扩展过程中，桥联区的平移不变性。这种情况下：

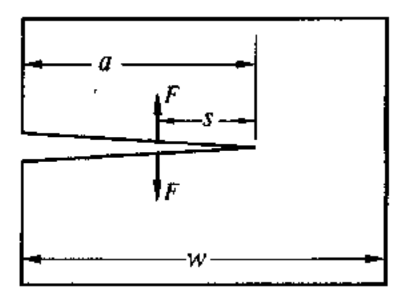
$$J(c) = G_c = G_0 + W_b \tag{8-25a}$$

$$W_b = \int_0^{uc} \sigma(s)\frac{du(s)}{ds} \cdot ds \tag{8-25b}$$

$$= \int_0^{uc} \sigma(u)du \tag{8-25c}$$

另一方面，式(8-20)适合于完全发展的桥联区(桥联带伸展直至断裂)，没有小区域桥联的限制，W_b 代表应力-位移的曲线下的面积仍由式(8-25c)给出。





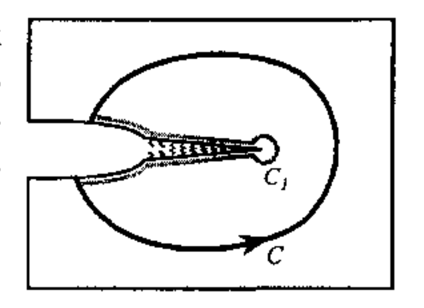


图 8-11 桥联裂纹的示意图 表明(a) 桥联区长度 1 和裂纹开口 $u(x)$；(b) 点负荷示意图，可用于计算 ΔK_b；(c) 估算 J 积分的路途 C，即等同于 C_1 路途

裂纹桥联的系统研究还涉及到下列三个补充方面：

(i)各种样品形状的完全或部分桥联裂纹的应力分析，给出 σ-U 关系或引力定律。这提供了对可能的 R 曲线与形状的依存关系和强度与裂纹尺寸关系的理解。

(ii)牵引定律的实验测定。

(iii)预测牵引定律的显微力学模型，特别是最大应力 σ_u 与最大裂纹开口 U_c 或纤维伸展 δ_c 的微观关系(图 8-12)。下面主要介绍这三个方面。

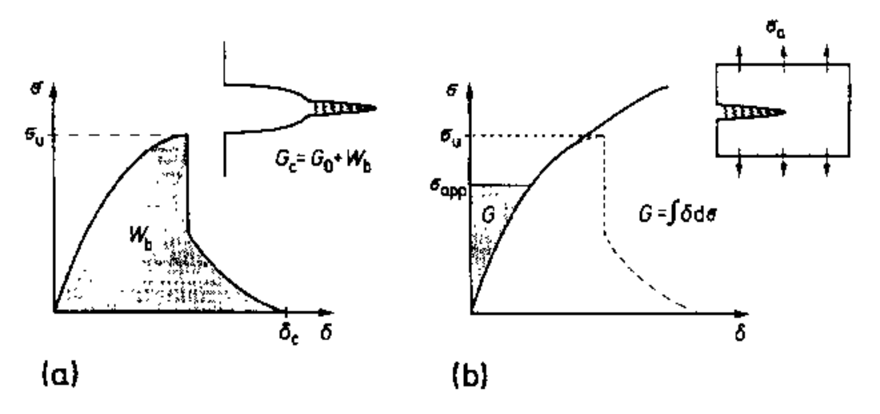


图 8-12　裂纹桥联的应力与位移(σ-δ)关系或牵引定律的图解

(a) 曲线下的面积代表断裂功 W；(b)非线性弹性形为

8.2.4.1　桥联裂纹的应力分析

• p. 432 •

桥联裂纹的应力分析的主要困难是不知道桥联应力与沿裂纹的位置函数关系，或存在某种函数关系式(8-22b)就可以用来估计韧性的增量。取而代之的是为了保持与给定的 σ-u 关系的一致性，必须要确定这些应力值，这个 σ-u 关系一般要求求解非线性积分方程而得(Marshall 等 1985，Rose，1987b)。然而探索性研究表明，如果面积固定的话，R-曲线和残余强度对精确的 σ-u 关系的线的形状相对来说并不敏感。因此，假设 $u<u_c$ 时 σ_b 不变，则分析过程可以大大简化，σ_b 为

$$\overline{\sigma_b}U_c = W_b \tag{8-26}$$

断裂功 W_b 和断裂伸展 U_c 由实际 σ-u 关系给出，得到的模型非常类似于著名的 Dugdale 模型(Lown 和 Wilshaw，1975)，重要的区别是 $K_{tip}\neq 0$。区域长度 1 和最大伸展 U_{max}之间的公式关系因而需要校正。对于小区域桥联，有下式：

$$U_{max} \equiv U(s=1) = \frac{4}{E'}\left(K_0\sqrt{\frac{1}{\pi}} + 2\sigma_0\frac{1}{\pi}\right) \tag{8-27}$$

设定 $U_{max}=U_c$ 可以由上式得到完全扩展了的区域的长度 l_c。

桥联补强剂不破坏而转移外加应力的情况下，可用非线性弹簧来模拟单调负荷时的桥联反应。这种桥联的一个重要特点可以首先通过线性弹簧的情况来理解，即

$$\sigma = \frac{1}{2}EKu \tag{8-28}$$

弹簧常数 k 的量纲为长度$^{-1}$，所以式(8-28)中的桥联定律引进了一个特征长度 k^{-1}。完全桥联的中心裂纹，按裂纹的半长度 a 与 k^{-1}的比，有两种行为机制。当 $\pi a\leqslant k^{-1}$时

$$K_{tip} \approx \sigma_a \sqrt{\frac{\pi a}{2}} \tag{8-29a}$$

也就是说，当裂纹比 k^{-1} 小时，桥联对减小裂纹的 k_{tip} 无效，而当 $\pi a/2 \geqslant k^{-1}$ 时

$$K_{tip} \approx \frac{\sigma_a}{\sqrt{k}} \tag{8-29b}$$

• p. 433 •

即对于长裂纹，k_{tip} 与裂纹长度无关，而接近于非桥联裂纹半长度 $(\pi k)^{-1}$ 的特征值。这个裂纹长度 $(\pi k)^{-1}$ 可以认为是从短裂纹向长裂纹转变时，代替 k^{-1}，由桥联引进的特性长度，然而桥联的显微力学模型更直接地导向弹簧常数 k。它与负荷转移度到补强剂有关，类似的结果亦适用于非线性弹簧，特别是产生于桥联纤维与脆性基体的相对摩擦滑移抛物型的引力定律。长裂纹的极限 k_{tip} 值的一个重要应用是用来估计连续纤维补强陶瓷复合材料的基体开裂应力 σ_m。对于线性弹簧有

$$\sigma_M = K_0 \sqrt{k} = K^m \left[(1 - V_f) k \frac{E}{E^m} \right]^{1/2} \tag{8-30}$$

E^m，K^m 是基体相的杨氏模量和本征韧性，E 是复合材料在纤维方向的模量。

8.2.4.2 牵引定律的实验测定

两种方法可以直接用于测定 σ-u 曲线。首先的一种方法要求直接测定桥联区的裂纹开口，与确定同观察的裂纹分布(Cox 和 Marshall，1991)相关的应力转换的应力分布的逆问题的解决相关联。这类详细的测量和计算已经用玻璃态聚合物中的裂纹表征(Kramer，1983；Doll，1990)，但操作很困难，即在获得实验测量足够的精确度和逆问题的不良数字情况方面。

第二种方法特别适合于纤维补强复合材料，它基于通过整个样品的截面引进一个裂纹，留下的两半由桥联带或补强剂连结在一起。这种方法已用于表征粒状橡胶相增韧环氧树脂(Kunz-Douglas 等，1980)，最近用于延展性纤维增韧的金属间化合物(Deve 和 Maloney，1991)和模型材料(Ashby 等，1989)。设计和解释这些实验时，需要考虑样品跨度和机械柔量的影响，像前面讨论变形带相关的部分一样(8.2.2 节)。

第三种方法取决于一些参数的测定，如界面韧性或摩擦应力。这些参数与桥联产生 σ-u 关系曲线的显微力学模型相联系在一起。特别指出的是，Marshall 和 Oliver(1987，1990)发展了用于测量陶瓷基复合材料中纤维和基体间的摩擦和残余应力压痕技术。

8.2.4.3 桥联的显微力学

• p. 434 •

显微力学模型的主要价值在于提供微结构参数时(如纤维直径、晶粒尺寸、界面韧性、摩擦和残余应力)对性能控制作用的影响。有价值的见解往往来源于小空间的考虑(Bennison 和 Lawn，1989；Cempbell 等，1990；Vekinis 等，1990)。纤维补强的情况最有利于详化模型(Marshall 等，1985；Budiansky 等，1986；Gao 等，1988；McCartney，1987，1989；Hutchinson 和 Jensen，1990)。它可以作为其它桥联情况的最好范例。下面总结所获得的一些重要结果。

图 8-13 显示了由连续纤维产生的裂纹桥联的 σ-u 曲线的主要特性，它基于单根纤维转移载荷至一个恰当的压缩的圆柱形基体材料外壳层的剪切松弛分析(Gao 等，1988；Hutchinson 和 Jensen，1990)。解离发生在桥联应力 σ_i 处，σ_i 主要由下列因素控制：(i) 界面断裂能 γ_i；(ii) 纤维的体积分数 V_f，(iii)纤维直径 $2r$；(iv) 由纤维与基体间热膨胀的不匹配而在基体中产生的残余应力。若为了简化而假设纤维与基体有相同的弹性常数 E,ν，这样残余应力可由轴向和径向 ε_z^T，ε_r^T 来表示，对应于从无应力温度冷却 ΔT 范围内膨胀系数的综合差别。

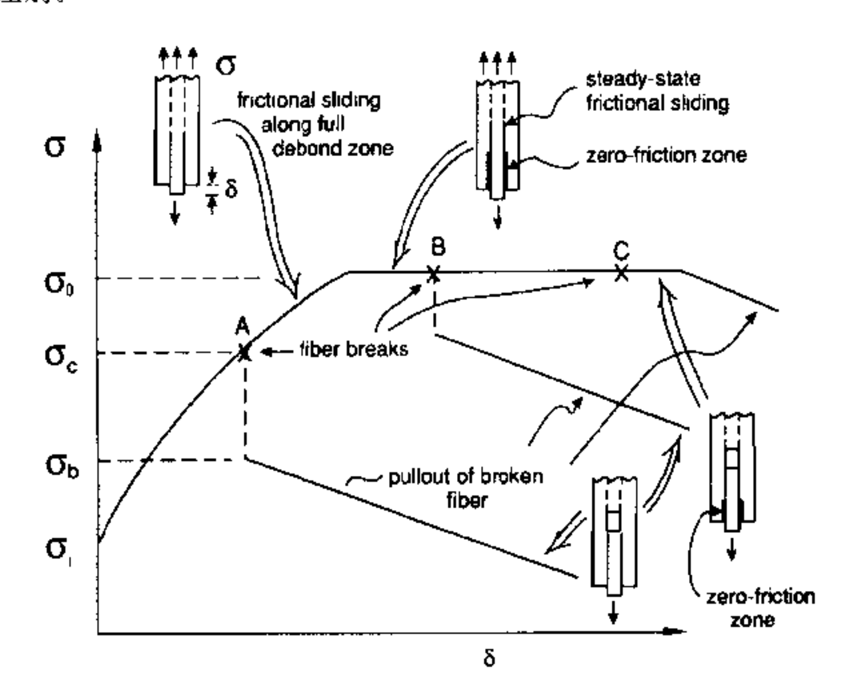


图 8-13 有代表性单元剪切滞后分布基础上纤维
桥联应力-位移曲线(Hutchinson 和 Jensen，1990)

$$\varepsilon_{r,z}^{T} = \int_0^{\Delta T} (\alpha_{r,z}^{f} - \alpha^{m}) \mathrm{d}T \tag{8-31}$$

σ_i 如下式表示(Hutchinson 和 Jensen，1990)：

$$\frac{\sigma_i}{V_f} = 2\left[\frac{2E'\gamma_i}{r(1 - V_f)}\right]^{1/2} - E'(\varepsilon_z^T + \nu\varepsilon_z^T) \tag{8-32}$$

桥联应力 σ_b 假设是均匀分布于裂纹面，这样 σ_i/V_f 就代表断裂面 $Z=0$ 时纤维中的应力。

增加应力，解离沿界面扩散，但径向残余应力保持纤维和基体的滑移接触，直到最后在纤维中的泊松压缩引起应力 σ_0 处的接触损失为

$$\bar{\sigma}_c = \frac{V_f E \varepsilon_r^T}{\nu} \tag{8-33}$$

假设首先没有发生纤维断裂(图 8-13 中 B 的情形)。转移的应力增加不超过 σ_0，位错 δ 在恒应力情况下增加，即在无摩擦滑移扩展的区域。σ_b 不像 σ_i，它与纤维直径 $2r$ 无关。

当纤维断裂，在 σ-δ 曲线(A 情形)的上升段或后者(B 情形)，都可能产生应力下降，伴随着纤维的拔出。假设拔出是在固定界面剪切应力 τ_0 时的摩擦滑移，而且开始于初始

纤维埋入长度 l_e 时，应力下降到

$$\sigma = 2V_f\tau_0 \frac{l_e}{r} \tag{8-34}$$

拔出功 W_p(每单位断裂表面积)由下列著名的关系式给出(Kelly 和 Macmillan 1986)：

$$W_p = V_f\tau_0 \frac{l_e^2}{r} \tag{8-35a}$$

$$= 4V_f\tau_0 r\phi^2 \tag{8-35b}$$

$\phi = l_e/(2r)$代表纤维拔出长度的长径比。对于一个固定长径比，W_p 正比于纤维直径 $2r$。式(8-34)，(8-35a，b)的估计也应用于晶须的桥联(8.3.2 节)或摩擦联锁晶粒(Vekinis 等，1990)，只是重新明确 l，r 的意义。

忽略界面韧性 $\gamma_i(\sigma_i \approx 0)$，和摩擦滑移在恒剪切应力 τ_0 条件下前进时，桥联可由抛物线引力定律(Budiansky 等，1986)表征：

$$\sigma_b = \frac{2V_f E}{(1-V_f)E^m}\left(\frac{E_f\tau_0\delta}{2r}\right)^{1/2} \tag{8-36a}$$

E_f，E_m，E 分别为纤维、基体、复合材料的杨氏模量。这个牵引定律广泛应用于图 8-13 中 σ-δ 曲线的上升部分的方便估计近似。它导致下面基体裂纹应力 σ_M 的设计(Budiansky 等，1986)：

$$\sigma_M = \left[\frac{12V_f^2E^2(K^m)^2E_f\tau_0}{(1-V_f)(E^m)^2 2r}\right]^{1/3} - \sigma_z^T \frac{E}{E^m} \tag{8-36b}$$

σ_z^T 是基体中轴向残余应力。

另一个广泛应用的适合于裂纹桥联，局部变形形带的显微力学模型是周期性的裂纹排列(Horii 和 Nemat-Nasser，1986；Fleck，1991)。这个模型用于表征裂纹前端的障碍物(Jorgensen，1990)和空穴(Karihaloo 等，1991)的相互作用。

8.2.5 多重机理

从显微结构对性能的控制的角度来看，一般期望依赖一个以上的强化或增韧机理。例如相变增韧只限于在一定温度范围内起作用，因而有时需要与别的增韧机理结合起来，如晶须增韧，以产生一种在更宽广的工作温度范围内具有高性能的材料，将在 8.3 节中进一步讨论。实际上，对于大多数实际材料，破坏常常涉及到多重机理，其中一些机理不可避免地伴随着主要机理而产生。所以我们感兴趣的是考虑几种增韧机理间的协同叠加作用的条件。

• p. 436 •

最重要的一般考虑的是与每个机理相对应的破坏区的相对大小。特别是相变增韧(图 8-8)和裂纹桥联(图 8-11)的相互结合，它们分别用相变区的高度 h 和桥联长度 l 代表变形和破裂区的大小。如果 $l \ll h$，桥联对增加本征韧性贡献是有效的，即前面 8.2.3 节中的 K_0。式(8-14a)中由于相变引起的韧性增量正比于 $h^{1/2}$，与式(8-12a)相比，亦即正比于 K_0。因此，对于整个断裂韧性 K_c 的贡献是多重性的或协同的(Amazigo 和 Budiansky，1988b；Ruhle 和 Evans，1989)。另一方面，如果 $l \gg h$ 时，更常见的情形是有意将裂纹桥联引入显微结构的设计(8.3 节)，对整个断裂功的贡献增加为

$$G_c = G_0 + W_t + W_b \tag{8-37}$$

W_t 和 W_b 分别由式(8-15c)和(8-25c)计算而得。在这两个极限状态间的中间段的相互作用范围,由 Amaziga 和 Budiansky(1988b)以假设恒桥联应力而便于简化计算的前题下而表征。

由上可知,本征的和外在增韧机理的区别(Ritchie,1988)不是绝对的,而是取决于所感兴趣的区域大小。

8.3 增韧机理

如何才能提高陶瓷的韧性呢?首先让我们看看仅仅受限于我们的思维、创造力和能力的几个机理或工艺过程,以便理解如何制备材料和优化最终的韧性。这里并不企图覆盖所有可能的增韧机理,而只集中在材料的性能和显微结构特征对最终的韧性有何影响。以这种方式可以形成一种基本点:即基于现有的增韧机理,对工艺过程和显微结构作怎样的改进就可以制备出增韧陶瓷。另外一条途径是调整显微结构和组成达到优化材料以适应于特殊的应用和性能要求。

· p. 437 ·

有四种一般的增韧机理。第一种是随基体的晶粒尺寸和形状改变显微结构过程而提高韧性。第二种是引入补强剂,如晶须、纤维或片晶的工艺。第三种是非相变第二相弥散能适当增加陶瓷的韧性。上述的增韧途径涉及到类似的过程和机理如裂纹桥联,裂纹的偏转、裂纹钉扎、微裂纹和晶粒拔出以及补强相。第四种途径是加入或在位形成弥散的金属粒子或金属粘结相,通过金属相的塑性形变而改进材料的韧性。陶瓷通过 ZrO_2 合金的马氏体相变过程同样可以达到增韧的目的。这些过程包括在裂纹周围区域由应力诱导的四方 ZrO_2 向单向 ZrO_2 马氏体相变,以及在裂纹尖端应力诱导微裂纹。与这些过程有关的增韧效果的例子示于表 8-1 中。很明显,很多途径可用于陶瓷增韧。

8.3.1 马氏体相变增韧

· p. 438 ·

人们作了很大的努力来研究和理解与 ZrO_2 和 HfO_2 马氏体相变有关的各种增韧机理,如一些因素:显微结构、合金化、基体性能、温度、应力状态,都对最终的断裂韧性及相关的机械性能有影响。读者可参阅有关这个领域的许多重要的综述文章如 Evans、Cannon(1986)和 Green 等(1989)。下面我们考虑某些在裂纹尖端区域由于相变增韧而引起的影响断裂韧性的情况。通过裂纹尖端区域的马氏体相变而获得断裂抵抗能力的增量是最根本的。对马氏体相变增韧的贡献最关键的决定因素是四方 ZrO_2 转变为单斜 ZrO_2 所需的外部应力的大小。降低开始相变需要的外加应力 σ_c^T 导致了由裂纹尖端应力场产生的相变域大小 h 的增加[见式(8-13)和 Evans 和 Heuer, 1980]。

$$h = \left(m \frac{K_0}{\sigma_c^T} \right)^2 \tag{8-38}$$

式中,m 为取决于应力状态的常数,K_0 是没有相变时,裂纹尖端的局部断裂阻抗,增加相变发生的裂纹周围区域的大小或增加相变的 ZrO_2 的量 f,或两者同时增加是通过相变增韧而获得高断裂韧性的基础。

对于 PSZ 陶瓷(Burns 和 Swain 1986;Swain 和 Rose,1986;Becher 等,1987 和多晶四方 ZrO_2(Ingel 等,1984;Tsukuna 和 Shimada,1987),测得的断裂韧性值超过了 15MPa·$m^{1/2}$,这个数值比全立方 ZrO_2 高出了至少 5 倍(参看表 8-1)。类似的结果在含有分散的 ZrO_2 第二相陶瓷(ZrO_2 增韧陶瓷 ZTCs)中获得,由表 8-1 中亦可看出(Evans 和 Cannon 1988;Green 等,1989;Becher,1986),然而在相同组成的系统,断裂韧性变化幅度还很大。部分结果是由于四方氧化锆相变量取决于测试温度,四方氧化锆开始存在的量,以及如何使相变易于发生。为了优化相变增韧的贡献,我们将考虑显微结构和组成的特性对其影响。

表 8-1 几种陶瓷材料的室温断裂韧性值

材料	晶粒尺寸 (μm)	断裂韧性值 (MPa $\sqrt{m}$)
单质陶瓷		
致密氧化铝	1-2	2.5-3
	10-12	4.5
多晶立方氧化锆		3
氮化硅	2-3	4
碳化硅	3	3.5
相变增韧陶瓷		
氧化铝-8Vol% t-ZrO_2		6
氧化铝-20Vol% t-ZrO_2(1 mol% Y_2O_3)		8
氧化铝-20Vol% t-ZrO_2(12 mol% CeO_2)		9.5
氧化铝-40Vol% t-ZrO_2(12 mol% CeO_2)		12.3
四方相氧化锆多晶体(TZP): 12mol% 氧化铈	2	5
	6	15
2mol% 氧化钇	1.5	12
	0.5	7
部分稳定氧化锆(PSZ),9 mol% MgO,增加沉淀物尺寸		8 to 16
具有弥散补强相的陶瓷		
氧化铝-20 Vol% SiC 晶须	1-2	8-10
碳化硅-25Vol%TiC	2.5	6
氧化钛-30 Vol %板状 Al_2O_3		7
氧化铝-15 Vol % B_4C"晶须"		7.3
长晶粒氮化硅	1[a]	6-7
	8[a]	10-11

8.3.1.1 相变热力学

相变热力学是描述相变增韧对温度的行为和与相变特性有关的这类行为。例如,马氏

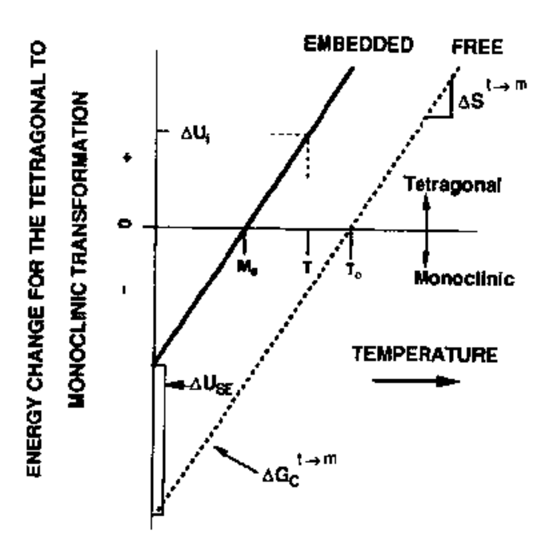


图 8-14 ZrO_2 相变能力随温度下降而增加。周围基体压缩效应阻止四方 ZrO_2 颗粒的相变；而只在冷却至马氏体开始温度时发生相变。在 M_s 以上需要附加应变能才能发生相变(Becher 等，1998b)(经美国陶瓷学会同意翻印)

体相变开始温度(M_s 或突发型相变 M_b)和在给定温度下的临界相变应力(Becher 等，1987)。在致密的陶瓷系统中，基体抑制了四方 ZrO_2 颗粒的体积膨胀相变，相变所需的能量 ΔU^T 是化学自由能 $\Delta G_c^{t\to m}$，T_o 时 $\Delta G_c^{t\to m}=0$，与内应变能变化 ΔU_i 的和：

$$\Delta U_T = \Delta G_c^{t\to m} + \Delta U_i = \Delta S(T - T_0) + \Delta U_i \tag{8-39a}$$

$\Delta S^{t\to m}$(<0)为图 8-14 中四方向单斜相转变时熵的变化。在冷却过程中，即使不施加外加应力，四方相也要转变成单斜相。在这种条件下，当温度 T 等于马氏体相变温度 M_s 和 $\Delta U_T=0$ 时，相变发生，以致于：

$$\Delta U_i = \Delta H \frac{(M_s - T_0)}{T_0} = \Delta S^{t\to m}(M_s - T_0) \tag{8-39b}$$

当 $T>M_s$，$\Delta U_T>0$ 时，相变需要外加能量才能进行。

· p. 439 ·

$$\begin{aligned}\Delta U_T &= \Delta S^{t\to m}(T_0 - T) + \Delta S^{t\to m}(M_s - T_0)\\ &= \Delta S^{t\to m}(M_s - T)\end{aligned} \tag{8-39c}$$

对于应力诱导相变，核已经存在，外加应力从热力学角度有助于相变(Patel 和 Cohen，1953)。提供附加能量的一个来源是作用于系统的外加应力所产生的外部应变能。与相变有关的应变能的变化是由张力(认为等于 σ_a)和剪切应力 τ 触发的膨胀(ε^T)和剪切(γ)应变。所需的外部应变能的量 ΔU_{SE}等于 ΔU_T(Patel 和 Cohen，1953)。

8.3.1.2 *临界相变应力*

然而，驱使相变所需的外部应力的大小和 ΔU_{SE}的大小会由于材料中内部张应力的存在而减小。有几个这样的内部应力来源，包括热膨胀各向异性和相变应力。在 MgO-PSZ 陶瓷系统中，内部张应力也由低温退火过程中 δ 相的成而产生(Hannink 和 Swain，1983)。在四方相多晶 ZrO_2 系统中，结晶学热膨胀系数 α_A 对 α_c 的各向异性提供了附加的局部热膨胀各向异性(TEA)张应力以助于四方 ZrO_2 的相变(Schmauder 和 schubent，1986；Ruhle 和 Kriven 1983；Becher 和 Swain，1992)在 Y_2O_3 稳定四方 ZrO_2 中，热膨胀系统的各向异性 Δα 和相对应的 TEA 应力随 Y_2O_3 含量的增加而减小(如 Δα 在立方相 ZrO_2 系统中等于零(Schmauder 和 Schubert，1986；Schubert，1986；Ruhle 和 Kriven，1983)。这样在相同的测试和显微结构条件下，减少 Y_2O_3 的含量就增加了内部张应力，减小相变所需要的外部应力。当基体的平均热膨胀系数小于 ZrO_2 的热膨胀系数，内部张应力就可产生(如 Al_2O_3 平均 $\alpha=8.2\times10^{-6}$℃$^{-1}$时 t-ZrO_2＋12mol%CeO_2 的 $\alpha=13.2\times10^{-6}$℃$^{-1}$)(Becher 等，1992)。

外加张应力、降低温度或两者同时使用可以驱使四方 ZrO_2 向单斜 ZrO_2 的相变。式(8-39c)所定义的开始 ZrO_2 马体相变所需的外加张应力 σ_a，可通过令 ΔU_T 等于外加应变能(σ_c^T,ε^T)而获得。测定的临界相变应力 σ_c^T 等于

$$\sigma_a = \sigma_c^T = \Delta S^{t\to m}\frac{M_s - T}{\varepsilon^T} \tag{8-40a}$$

• p. 440 •

$\Delta S^{t\to m}$是熵变(−150kPa/K)(Becher 等，1987)。ε^T 为四方相向单斜相转变的相变应变张量(看 8.2.3 节)。当 M_s 增加接近 T 时，临界相变应力接近于零。所测得的 σ_c^T 数值将修正以适合于由于热膨胀的各向异性(即 t−ZrO_2)或不匹配(如 Al_2O_3 对 t-ZrO_2)。而引起的内部残余应力在张应力 σ_i 存在时对所需的外加应力减小(Becher 和 Swain 1992)

$$\sigma_a = \sigma_c^T = (\sigma_c^T)_0 - \sigma_i \tag{8-40b}$$

式中，$(\sigma_c^T)_0$ 是没有内部张应力时所需的应力。

t-ZrO_2 性能(如 α)和基体性能(如氧化锆增韧氧化铝 ZTA)的各向异性导致了在 ZrO_2 晶粒中非均匀应力和局部内应力集中。ZrO_2 晶粒形状(如在 ZTA)如它的角和边缘都将引起局部应力进一步的集中。相对应的应力集中分布随离晶粒几何特性(晶粒的角)的距离 X 而减弱(Ruhle 和 Kriven，1983；Chiu，1977；Rao，1991)。在此，我们考虑热膨胀各向异性或不匹配 σ_{TEA}作为 σ_i 的来源和晶粒的角缘作为应力集中的特性。在晶粒角处产生的张应力集中分布近似形式为

$$\sigma_i = \sigma_{TEA}\frac{d}{x} \tag{8-41a}$$

从晶粒边缘是

$$\sigma_i = \sigma_{TEA}\ln\left(\frac{d}{x}\right) \tag{8-41b}$$

式中，d 为 ZrO_2 晶粒尺寸。

对于 t-ZrO_2，σ_{TEA}是 E，$\Delta\alpha$，ΔT 的函数，$\Delta T = T_{sr} - T$ 为应力冻洁温度 T_{sr}与样品冷却至温度 T 之差。对 ZTC 复合材料 σ_{TEA}也是 ZrO_2 含量的函数，(Hsueh，1986；Taya 等，1990)。例如在 Al_2O_3 基体内 ZrO_2 粒子的内应力的大小将随 ZrO_2 含量的减少而增大。

在没有内应力的情况下，临界相变应力为$(\sigma_c^T)_0$

$$(\sigma_c^T)_0 = \Delta S^{t\to m}\frac{(M_s^0 - T)}{\varepsilon^T} \tag{8-42}$$

式中，M_s^0 是无内应力时的相变温度。将式(8-41a,b)和式(8-42)代入式(8-40b)中并设 $T = M_s$，则 M_s 定义如下：

$$M_s = M_s^0 - \left(\frac{\varepsilon T \cdot E\Delta\alpha\Delta T}{\Delta S^{t\to m}}\right) f\left(\frac{d}{x}\right) \tag{8-43a}$$

$f(d/x)$为应力集中的描述，即式(8-41a)和式(8-41b)。所以 M_2 应该表现为与晶粒尺寸的关系，当冷却而相变开始时 $\Delta T = T_{sr} - M_s$，式(8-43a)变成

$$M_s = \frac{M_s^0 - \dfrac{\varepsilon^T E\Delta\alpha}{\Delta S^{t\to m}} T_{sr} f\left(\dfrac{d}{x}\right)}{1 - \dfrac{\varepsilon^T E\Delta\alpha}{\Delta S^{t\to m}} f\left(\dfrac{d}{x}\right)} \tag{8-43b}$$

• p. 441 •

或

$$M_s = \frac{M_s^0 - \beta T_{\pi}}{1 - \beta} \tag{8-43c}$$

$\beta = \left(\frac{\varepsilon^T E \Delta a}{\Delta S^{t\to m}}\right) f\left(\frac{d}{x}\right)$。为了触发冷却样品时一个不可逆的相变，施加于晶粒内 2ρ 的直径范围中的 σ_i 须超过临界相变应力。这种情况下 2ρ 和 T_{π} 为常数的。M_s 随 ZrO_2 晶粒尺寸的增大而增大(Becher 和 Swain，1992；Becher 等，1992；Chiu，1977；Rao，1991)。组成改变带来内应力的增加(如增加 ZTA 中 Al_2O_3 的含量)会加大了 M_s 随粒子大小增加的速率，见图 8-15(Becher 等，1992)。

由式(8-40a)可见，M_s 增加接近测试温度 T 时将减小测得的临界相变应力。式(8-43a)—(8-43c)显示了，增加 t-ZrO_2 晶粒尺寸和 ZrO_2 含量将提高 M_s 温度。图 8-16 所示随多晶四方 ZrO_2(12mol%CeO_2)增加，测得的相变应力则连续减小。图中，随晶粒尺寸增加测得的相变应力的变化与从式(8-40a)中用测量 M_s 对各个晶粒尺寸的计算值相当。结果表明，晶粒尺寸与相变行为的依赖关系的内应力集中模型提供了相变增韧材料显微结构设计的有用基础。这样，ZrO_2 晶粒尺寸的控制被用于提高 ZrO_2 晶粒的可相变性；晶粒尺寸与内张应力的关系是晶粒尺寸效应的主要来源。

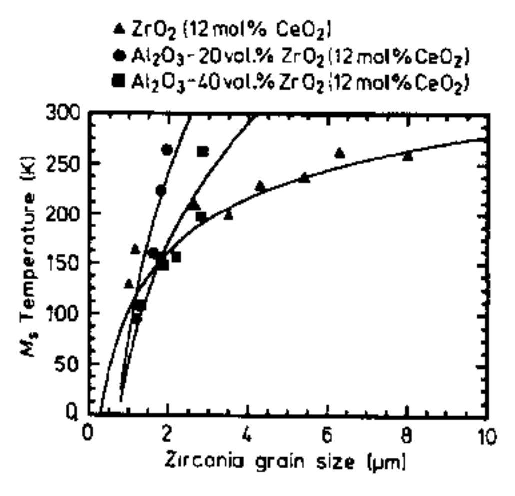


图 8-15 当 ZrO_2 加入到 Al_2O_3，预测曲线表明马氏体开始温度表现出更大的晶粒尺寸敏感性，其敏感性随 ZrO_2 含量减少而增加

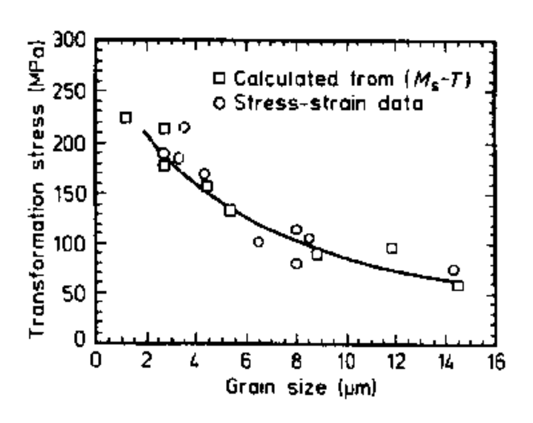


图 8-16 多晶四方 ZrO_2(12mol%CeO_2)陶瓷在 22℃时开始相变所需的应力随晶粒尺寸增大而减小

8.3.1.3 相变增韧的贡献

· p. 442 ·

相关的相变增韧的贡献 ΔK^T 可以描述成为四方相转变的能力。这提供了剪裁这些材料到优化 ΔK^T 的指导。在一个特定温度 T 时，四方相转变的能力增加(如 M_s 增加而趋于 T)，相变应力减小，由于相变而引起的能量消耗 ΔG^T 将依据下式而增加(Marshall 等，1983)：

$$\Delta G^{T*} = 2f\varepsilon^T \sigma_c^T h \tag{8-44a}$$

利用式(8-38)定义 h,上式变为

$$\Delta G^{\mathrm{T}*} = 2f\varepsilon^{\mathrm{T}} m \frac{(K_{\mathrm{I}})^2}{\sigma_c^{T}} \tag{8-44b}$$

或用($M_s - T$)表示,σ_c^{T} 即式(8-40a)代入后

$$\Delta G^{\mathrm{T}*} = \frac{2m(\varepsilon^{\mathrm{T}} K_{\mathrm{I}})^2 f}{\Delta S^{t\to m}(M_s - T)} \tag{8-44c}$$

式中,$\Delta G^{\mathrm{T}*}$取决于外加应力强度因子 K_{I},h 为相变区宽度,f 为相变四方相的体积分数,$m = 3^{1/2}(1+\nu^2)(12\pi)$(Evans 和 Heuer,1980;也可见 8.2.3 节)。

总的断裂阻抗 K_c 为无相变条件下断裂韧性 K_0 与 ΔK^{T} 之和。用这些关系,可将 ΔK^{T} 与 ΔG^{T} 相联系起来。当 ΔK^{T} 与 K_0 相比很大时($\Delta K^{\mathrm{T}} > 10K_0$);$\Delta K^{\mathrm{T}} = [E\Delta G^{\mathrm{T}}/(1-\nu^2)]^{1/2}$。当 KT 比较大时(如 $\Delta K^{\mathrm{T}} = 3$—6 倍 K_0);ΔK^{T} 可以近似为 $0.8[E\Delta G^{\mathrm{T}}/(1-\nu^2)]^{1/2}$或

$$\Delta K^{\mathrm{T}*} \approx \varepsilon^{\mathrm{T}} K_{\mathrm{I}} \left[\frac{Efm^*}{\Delta S^{t\to m}(M_s - T)}\right] \tag{8-45}$$

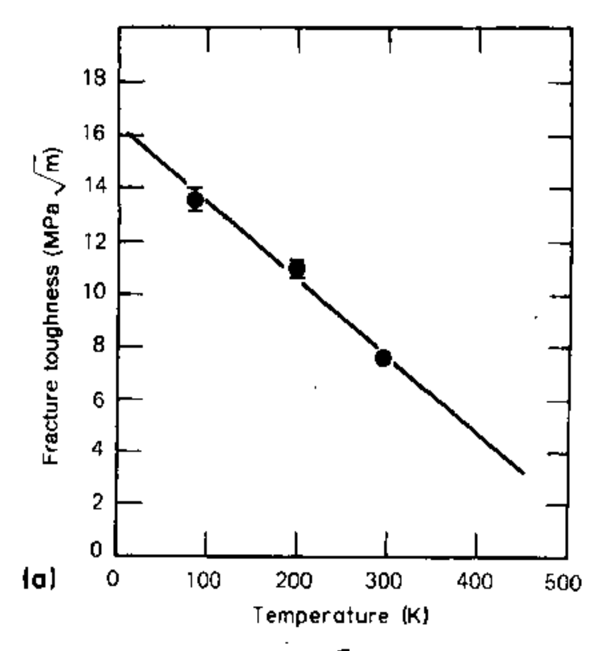
式中,$\Delta K^{\mathrm{T}*}$ 还是取决于外加 K_{I}的水准和 m^*,$m^* = m/(1-\nu^2)$。为了确定其数值,当相变区域完全形成时,我们必须考虑到外加应力强度因子对裂纹尖端行进 ΔK^{T} 的裂纹遮挡效应。当 $K_{\mathrm{I}} \geqslant K_0 + \Delta K^{\mathrm{T}}$,即 K_{I}不小于裂纹尖端材料的断裂阻力 K_0 和相变增韧部分 ΔK^{T} 之和时,裂纹尖端将前进。将此条件代入式(8-45)中并重排,得到(Becher 等,1992)

$$\frac{\Delta K^{\mathrm{T}}}{K_0} = \frac{\omega}{\sqrt{\Delta T}\left(1 - \omega/\sqrt{\Delta T}\right)} \tag{8-46}$$

式中,$\omega = \varepsilon^{\mathrm{T}}(2fm^* E/\Delta S^{t\to m})^{1/2}$,$\Delta T = M_s - T$。这样对于每一个组成,例如 ZrO_2 含量,ΔK^{T} 将随 M_s 趋向于 T 而增加,同样也随 f,E 的增加而增加。

8.3.1.4 ZrO_2 陶瓷

从图 8-17 可以看出,含有 Y_2O_3 的细晶粒 ZrO_2 陶瓷,减小($M_s - T$)对 ΔK^{T} 的影响,此时 M_s 为恒定的,试验温度 T 为变量。所列的显微照片表明,当降低试验温度时,增加 ΔK^{T} 伴随着裂纹周围相变区域的扩大。类似的温度对断裂韧性的依赖关系亦存在



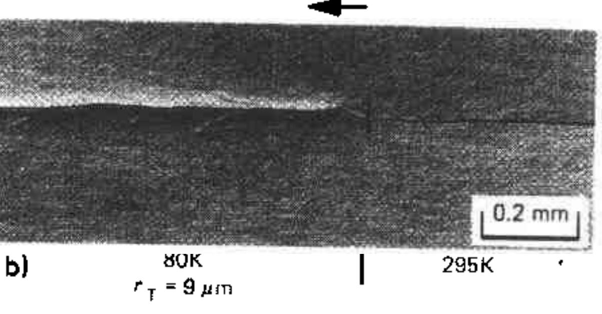


图 8-17 相变增韧细晶粒(0.4μm)的 ZrO_2(2mol% Y_2O_3)断裂韧性随温度下降显著增加(a)当测试温度降低到接近 M_s 时,韧性随裂纹周围产生的相变区增大而增加;(b)该 ZrO_2 也具有很低的 M_s 温度(<4K)

于部分稳定 ZrO_2 陶瓷(PSZ)在裂断韧性对测试温度曲线上表现出峰值。对于 PSZ 陶瓷，这种现象恰好发生在测试温度 T 减小至 M_s 之上时，在 PSZ 陶瓷中，四方相是作为沉淀物而存在于基体中。其 M_s 温度是随沉淀物尺寸的增大而提高。

· p. 443 ·

显而易见，相变增韧陶瓷材料的应用过程中，必须考虑到温度与断裂韧性的依赖关系。可以通过陶瓷的剪裁在陶瓷所感兴趣的温度区域内，使之韧性最佳，即调整相变增韧陶瓷的 M_s 温度使之在室温或感兴趣的温度之下来实现。这将最大限度地使 ZrO_2 保留于四方相，M_s 也必须接近于使用温度而使相变增韧的贡献达到最大值；前面章节的讨论表明，显微结构的剪裁是调整 M_s 至所需温度的一种方法。

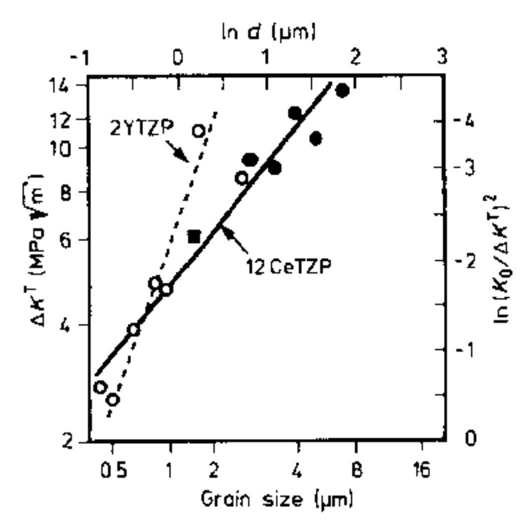


图 8-18 TZP 陶瓷的室温断裂韧性具有与晶粒尺寸相关的相变增韧贡献有密切关系

当测试温度 T 固定，多晶 ZrO_2 相变增韧的贡献可以通过增大晶粒尺寸而优化。如式(8-43a)—(8-43c)所示，增加 M_s 使之接近 T。当晶粒增大时，相变增韧的贡献就会增加，例如联合式(8-43a)—(8-43c)，(8-45)，(8-46)可以得出此结论。

图 8-18 示出，多晶 ZrO_2 + 12mol%CoO_2 和多晶 ZrO_2 + 2% Y_2O_3 两个系统的实验数据与上述预测相一致。多晶 ZrO_2 系统的马氏体相变与晶粒尺寸关系的分析形成了显微结构设计的基础和复合材料设计的依据。

8.3.1.5 ZrO_2 增韧陶瓷

· p. 444 ·

如前所述，其它的陶瓷可以通过加入四方 ZrO_2 粒子而增韧。几个研究者利用这种方法增韧 Al_2O_3 陶瓷，得到很好的结果，即含有 ZrO_2 颗粒(加入 Y_2O_3 陶瓷在室温下断裂韧性接近 10MPa · $m^{1/2}$(Evans 和 Cannon，1986；Green 等，1986；Becher，1986；Garvie 和 Swain，1985；Lange，1986)。含 20%ZrO_2 的 Al_2O_3 陶瓷的实验观察表明当测试温度从室温降至液氮温度时，断裂韧性减小，该系统 M_s 低于 78K，如图 8-19 所示。另外，Y_2O_3 含量从 3%降至 1%使室温时相变增韧的贡献增大，因为 M_s 随 Y_2O_3 加入时的减少而增高。如图 8-19 可见，这些特别的复合材料的温度一定高于 22℃和 78K，分别对应于 Y_2O_3 含量为 0.5mol%和 1mol%这表明随 ZrO_2 中 Y_2O_3 含量减少，断裂性降低。

· p. 445 ·

从图 8-20 可见(Becher，1986)，根据式(8-45)，(8-46)所描述的，这些复合材料的断裂韧性也应该随 ZrO_2 的体积分数的增加而增加。然而，分析结果特别表明，相变增韧的贡献随四方 ZrO_2 体积分数的增加而增加，这样，可以观察到韧性的变化，即所存在的 ZrO_2 是四方相还是单斜相。在这个过程中，更多的单斜相或非常稳定的(不转变的)四方相可能产生，两者都将减小相变增韧的贡献。但是结果却表明，韧性随 ZrO_2 含量的增加而增加，这

里特别要控制四方相的含量(Becher,1986;Becher 等,1992)。

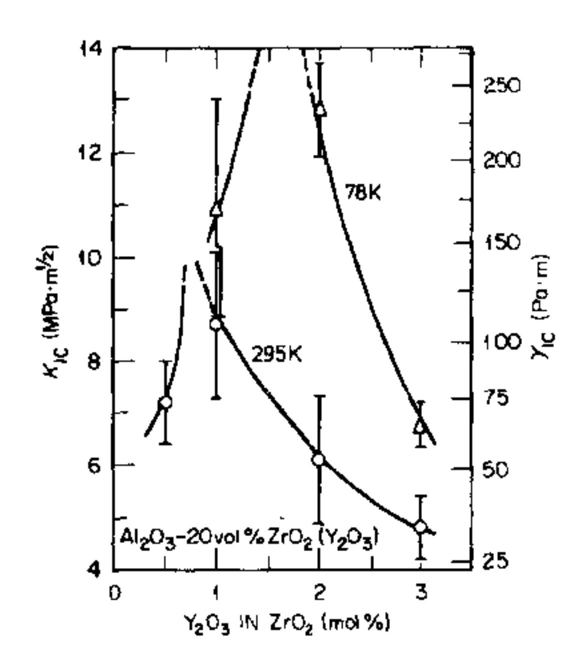


图 8-19 Al_2O_3 的断裂抗力随 ZrO_2(20vol%)的加入而迅速增加。在给定温度下,韧性随 ZrO_2 中 Y_2O_3 含量的减少而增加,即四方 ZrO_2 更容易相变。但当 Y_2O_3 含量太低时,则从制造温度冷却至测试温度,会损失大量的四方 ZrO_2 相(Becher,1986)

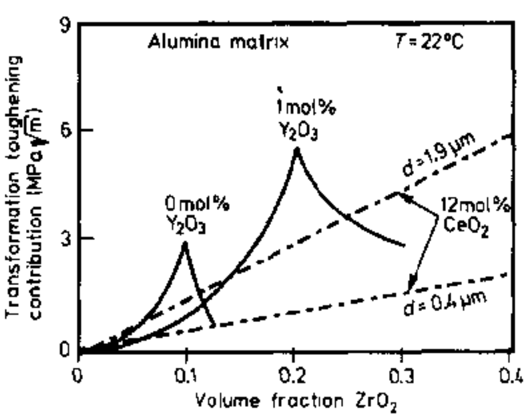


图 8-20 固定 ZrO_2 中 Y_2O_3 含量时,Al_2O_3-ZrO_2 系统中 ZrO_2 含量的增加,相变增韧贡献亦增加。增韧效应的最大值与后制造冷却过程中的自发相变与 ZrO_2 的含量有关。高含量 Y_2O_3 的 ZrO_2 相在冷却过程中更稳定,但增加 Y_2O_3 含量,在裂纹尖端应力区域,相变也很难发生(Becher,1986,经同意翻印)

影响复合材料中相变四方相粒子的能力的两个因素是 ZrO_2 溶质的含量和由于基体和 ZrO_2 之间热膨胀不匹配而引入的局部应力。后者表现在韧性的最大观察值随 ZrO_2 含量的增加(Becher,1986),如图 8-20 所示。像前面所提及的一样,因热膨胀不匹配引起局部张应力可能减少开始相变所需的外加应力,例如在 Al_2O_3-ZrO_2 系统中基体的热膨胀系数小于 ZrO_2 的热膨胀系数。当颗粒间的距离减小时,围绕 ZrO_2 颗粒周围基体中产生的局部应力减小,例如,同样粒子大小而 ZrO_2 含量增加的情形。这样,随 ZrO_2 含量的增加,这些热不匹配张应力在后续冷却过程中足以引起 ZrO_2 自发的相变,以减少了四方 ZrO_2 含量和相变增韧的贡献。对于一个给定 ZrO_2 含量和粒子尺寸,就有固定的临界相变应力,这意味着随 ZrO_2 含量的增加,韧性出现极大值。其最大值出现在局部张应力的叠加足以引起四方 ZrO_2 部分的自发相变的体积分数处,如 ZrO_2 增韧 Al_2O_3 陶瓷(Becher,1986)。

• p. 446 •

增加 ZrO_2 溶质的影响可以通过含有 Y_2O_3 的 ZrO_2 粒子最好地表现出来。首先我们应该注意到不同的溶质对 ZrO_2 相变能力影响相差甚远。例如 Y_2O_3,CeO_2 的添加使四方 ZrO_2 更加稳定,减小 M_s 温度,而 Hf_2O_3 的加入减小四方 ZrO_2 的稳定性,提高 M_s 温度。同时溶质的相对影响变化很大,如 1mol%Y_2O_3 抑制 M_s 温度的影响胜过 5mol%CeO_2 含量的 ZrO_2。

如前图 8-15 所示,M_s 温度随 ZrO_2 晶粒尺寸增加而提高,如含有 20 和 40Vol%的 Al_2O_3 复合材料(12mol% CeO_2)。然而随晶粒增大,M_s 增加的速率增大,因为复合材料中 ZrO_2 含量增加,如图 8-15 所示或由式(8-43a)—(8-43c)预测可知。如果我们简单地检测

这两种复合材料的断裂韧性对 M_s 温度的变化，我们期望具有高四方 ZrO_2 含量的复合材料具有更高的韧性[如式(8-45)，(8-48)](见图 8-21)。但是，具有较小晶粒，较低 ZrO_2 含量的 Al_2O_3 在一个选定的 M_s 温度时可获得韧性。因此，对于 t-ZrO_2 粒径为 2μm，含 20 和 40Vol% ZrO_2 的 Al_2O_3 复合材料的 M_s 温度分别为 260K 和 150K(在 40Vol%ZrO_2 含量的情况下)，增大粒径约至 3μm，M_s 增加至约 260K(Becher 等，1992)。

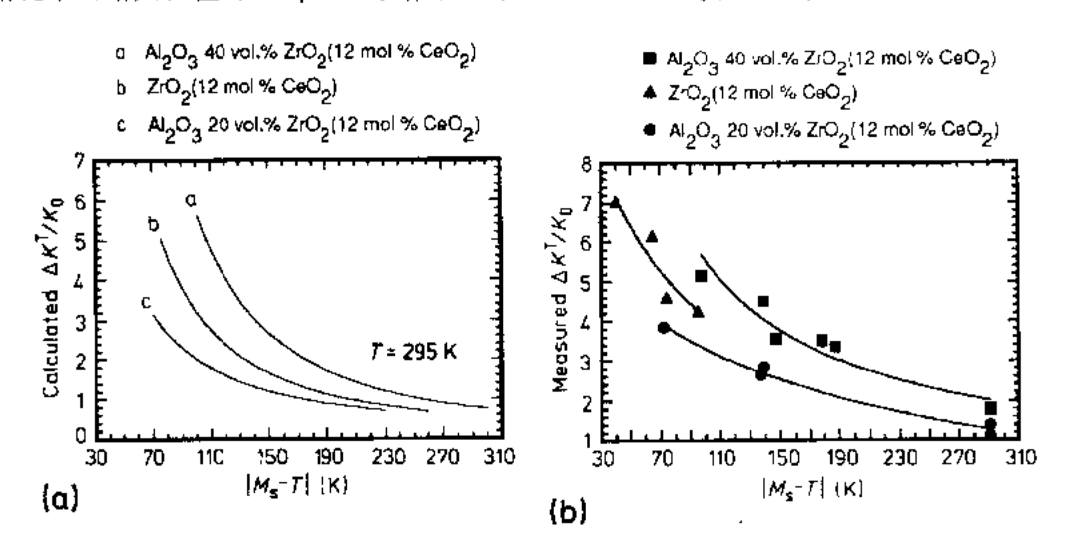


图 8-21 (a)室温下，预示的相变增韧的贡献随马氏体开始温度的上升而增加，随四方 ZrO_2 粒径的增大而增加；(b)实验与预测有类似的结果

可以看到，单单通过增加每个组分中 ZrO_2 晶粒子尺寸从 0.4μm 以下至 1.8μm，Al_2O_3+20Vol%ZrO_2 复合材料的断裂韧性能从 4.8 增加到 9.7MPa·$m^{1/2}$。同样地，增大 ZrO_2 晶粒尺寸从 0.6μm 至 2.8μm，使 Al_2O_3+40Vol%ZrO_2 复合材料的断裂韧的贡献必须涉及到临界四方 ZrO_2 粒子尺寸的研究，用同样的基体和 ZrO_2 溶质时，它随复合材料中 ZrO_2 含量的变化而变化。

·p. 447·

在此，重要的是能够优化这些相变增韧陶瓷单体和复合材料的韧性。很明显，必须牢记的是当温度上升时，四方相在热力学上是稳定的。这样，断裂韧性随温度上升而减小。在此基础上，就可以通过控制四方相溶质类型、数量、颗粒大小(和形状)和复合材料中基体的韧性及 ZrO_2 与基体性能的不匹配的途径来改变裂纹尖端区相变四方相的能力和断裂韧性。

8.3.2 补强的方法

有大量的增韧过程，能够被划分为增韧陶瓷的补强剂途径的一部分。名词本身暗示通过第二相分担部分外加应力来强化基体，例如在补强水泥中，使用碳钢棒作为补强相。另一方面，加入卵石作为第二相的混凝土可能由别的途径来补强和增韧。

·p. 448·

对于晶须补强陶瓷，裂纹尖端后裂纹表面的桥联通过强的晶须施加给裂纹一个封闭的力或通过晶须使裂纹尖端偏转，或者两者同时起作用，因而在 SiC 晶须补强氧化铝系统

中观察到它偏离了模型Ⅰ的断裂表面(Becher 等,1988a;Claussen 和 Petzow,1986;Becher 等,1990;Becher,1991)。在一些例子中发现桥联晶须更进一步从裂纹尖端后的基体中拔出,如图 8-22 所示。晶须拔出的长度一般来说十分有限,但仍然对韧性有一定的贡献。连续纤维补强的陶瓷材料,更广泛地使用拔出机理来提高材料的韧性(Evans,1988;Marshall 和 Evans,1985)。这里不讨论连续纤维补强的情况,晶须桥联和拔出的各种机理当然在作某些校正的基础上均适合于连续纤维补强,更详细的情况,请读者参考早期的出版物(Evans 1988;Evans 和 McMeeking,1986;Faber 和 Evans,1983)。

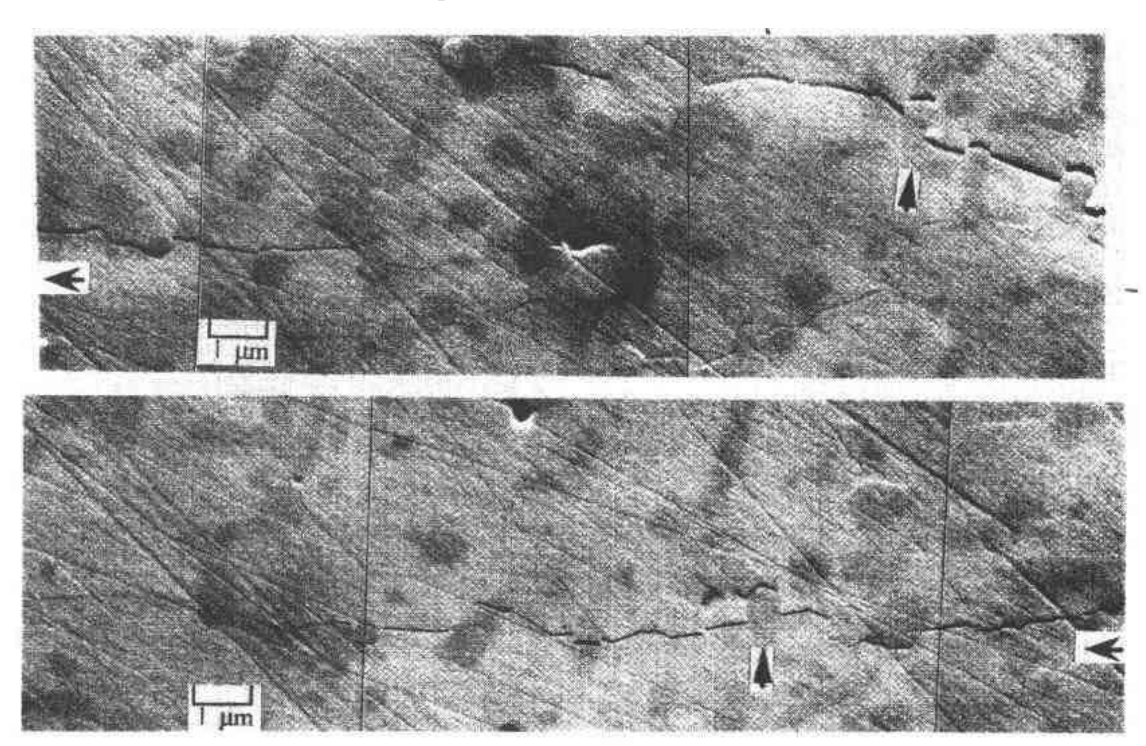


图 8-22 SiC 晶须补强 Al_2O_3 系统中裂纹尖端后域的晶须桥联和拔出

裂纹偏转模型通过不同形状的粒子,利用数字分析来定义韧性,分析了角度和线性的偏离模型Ⅰ裂纹面的影响。这可能被认为解释由裂纹的模型Ⅱ和Ⅲ组元施加的抗力,显示几何,如粒子对片状对棒状,作为长径比的重大影响,并与实验结果一致(Faber,和 Evans,1983)。这些途径并没有表示基体的性能,补强相和相关界相是重要的。

尽管真正的复合材料系统中晶须不是排列很整齐时,来自晶须桥联贡献的途径考虑的是,晶须轴向对裂纹平面是垂直或接近垂直子晶须桥联效应。然而由于主裂纹通过基体的显微结构产生的典型的弯曲路径,因此认为可能大部分晶须是垂直于裂纹面排列的。还应该注意到,通过对晶须无序排列 J 积分方法得到的分析与下列预测的材料参数有同样的依存关系。对裂纹平面有较大倾斜的晶须应该承受弯曲应力,当它们桥联裂纹时,像叶片弹簧一样起作用—— 本模型不能述及的一个特性。

8.3.2.1 通过晶须补强的增韧分析

非轴向排列晶须对增韧的桥联贡献为(Becher 等,1988a;Becher,1991)

$$\Delta K^{W_r} = K_c - K_0 = [E^c(J^m + \Delta J^{cb})]^{1/2} \tag{8-47}$$

式中，K_c 和 E 分别是复合材料的韧性和杨氏模量，K_0 为基体的韧性，J^m 和 J^{cb}分别为通过裂纹尖端扩展和裂纹桥联过程所分担的能量。然后可以定义在每一个特别区域的末端开口裂纹位移 u_c 以及在该区域的桥联应力分布 $\sigma_b(u)$，于是

$$\Delta J^{cb} = \int_0^{uc} \sigma_b(u) du \tag{8-48}$$

晶须保持无损伤地跨过裂纹表面区域的桥联应力分布可以简单地描述成随裂纹开口位移成直线增加的关系。对现在的情形，裂纹的最大封闭应力定义为

$$\sigma_b = V_f \sigma_f^w \tag{8-49}$$

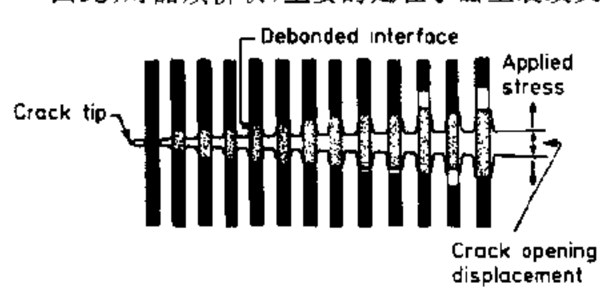
式中，σ_f^w 是晶须的张断裂强度，假设桥联区末端的裂纹开口位移等于晶须断裂时的抗张位移，可以定义当完好的桥联晶须在与基体接触过程中弹性伸展时，由于摩擦而消耗的能量 ΔJ^{fb}为

$$\Delta J^{cb} = \frac{V_f(\sigma_f^w)^3 r}{6E^m \tau_0} = \frac{V_f(\sigma_f^W)^3 l_{db}}{3E^w} \tag{8-50}$$

• p. 449 •

式中，σ_f^w，E^w，r 和 V_f 分别是抗张强度、杨氏模量、半径和晶须的体积分数，τ_0 为界面剪切阻抗。对于一个给定的晶须断裂强度，为了允许更大的位移，其贡献随界面的解离而增加。界面解离的程度 l_{db}由 Budiansky 等(1986)分析来定义。

因此，对晶须桥联，重要的是在于当主裂纹尖端接近晶须时，晶须与基体界面是否解离，特别在陶瓷-陶瓷系统，因为系统中每个相的韧性几乎相同。转移给晶须的应力随裂纹尖端后的距离而增加，当无界面解离发生时，施加于桥联晶须的应力迅速增加会导到裂纹尖端后的晶须立即断裂，如图 8-23 所示。只有当极高强度的晶须，才会产生很短的弹性桥联区和出现可测量的增韧。



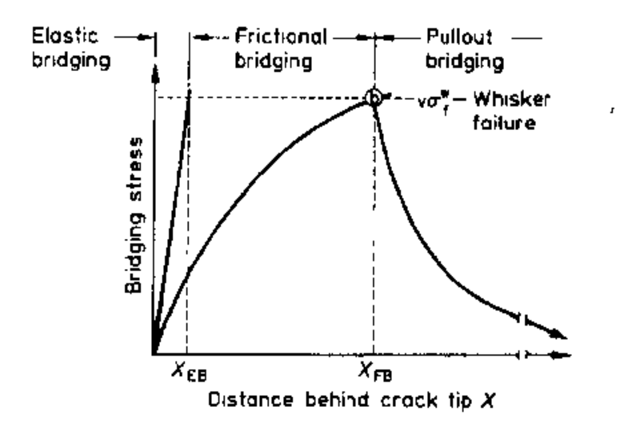


图 8-23 (a)晶须和基体解离；(b)晶须承担的桥联应力减小，产生更大的桥联区长度，最后桥联应力足以使晶须断裂，断裂的晶须又参与晶须拔出，更进一步提高了韧性 (Annual Review of Materials Science Vol. 20; (c) 1990 By Annal Review Inc.，经同意翻印)

如图 8-24 所示，当条件符合正好是裂纹尖端解离前的界面，或裂纹尖端偏离平面而进入界面平面时，界面解离才产生。当解离发生时，作用在桥联晶须上的应力因此减小。裂纹两边平面上解离的长度可以以晶须对界面断裂应力(Hsueh 和 Becher，1988)或以基体(或晶须)对界面断裂能(Budiansky，等，1986)来定义。摩擦桥联区的桥较应力增加十分缓慢，从而在晶须断裂前产生更长的桥联区。远离主裂纹位置的晶须断裂参与晶须拔出桥联区的形成，对增韧产生附加的贡献。在

拔出区域，桥联应力随裂纹尖端后开裂纹位移的增加而减小。

· p. 450 ·

利用上述方法，晶须拔出所消耗的摩擦能，即使拔出长度仅有晶须直径的几倍时，也是最有效的能量消耗。拔出的贡献为

$$\Delta J^{PO} = V_{PO} \frac{\tau_0 (l_{PO})^2}{r} \quad (8\text{-}51)$$

式中，l_{po}与界面的解离长度有关，然而依据 Budiansky 等的分析，其随晶须直径的增大而增加。

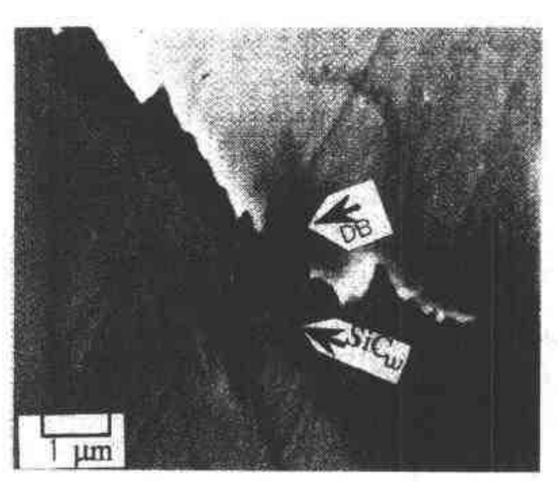


图 8 24　SiC 晶须补强 Al_2O_3 复合材料中解离--界面断裂伴有裂纹的扩展

一般来说，晶须补强系统具有中、高 τ_0 值，因而拔出长度有限，也就是说完全不同于连续纤维补强复合材料，后者有目的地使 τ_0 值很低，以便得到大的拔出长度。解离界面的摩擦界面剪切应力 τ_0 是摩擦系数 μ 和垂直作用于界面的应力 σ_n(OUtwater，1956)的函数

$$\sigma_0 = \mu\sigma_n \quad (8\text{-}52)$$

基体和晶须的热膨胀性能、弹性性能不同将引起收缩的影响(Angelini 等，1987)。径向应力通过 Selsing's 方程(Selsing，1961)计算这些应力的大小；发现 Al_2O_3-SiC 系统，作用在界面上的径向应力很大，例如达到几百 MPa。采用界面薄膜，这些应力可以大大地减小，但薄膜一定要有高的热膨胀系数和低的弹性模量(Hsueh 等，1988)。后者的分析由含有碳涂层和未涂碳层的 SiC 晶须补强 Al_2O_3 的 X 射线研究所证实(Predecki 等，1988)。

· p. 451 ·

预测增加晶须的直径、强度和体积分数，以及易于界面解离，增加基体和复合材料的杨氏模量，可以得到更大的增韧。图 8-25 所示的各种陶瓷、玻璃基复合材料的实验结果证明了由晶须桥联模型的预测。事实上，晶须补强已广泛应用于陶瓷业，部分列于表 8-2 中。

表 8-2　增韧行为或各种晶须补强脆性基体复合材料

基体	SiC 晶须 (Vol%)	断裂韧性 (MPa $\sqrt{m}$)	参考文献
B_4C	0	3.0－3.2	Becher 等(1990)
	20	5.3	
Si_3N_4	0	5	Shalek 等(1986)
			Buljan 等(1987)
	30	7.5－8	Shalek 等(1986)
			Buljan 等(1987)
$MoSi_2$	0	5.3	Gac 和 Petrovic(1985)
	20	8.2	Gac 和 Petrovic(1985)
Glass	0	0.8	Becher 等(1988a)
	20	2.0－2.5	Becher 等(1988a)
微晶玻璃	25	4.5	Gadkaree 和 Chyung(1986)
氧化铝	0	3	Becher 等(1988a)
			Wei 和 Becher(1985)

续表 8-2

基体	SiC 晶须 (Vol%)	断裂韧性 (MPa $\sqrt{m}$)	参考文献
2μm 晶粒尺寸	20	8.5	Becher 等(1988a)
			Wei 和 Becher(1985)
莫来石	0	2	Becher 和 Tiegs(1987)
	20	4.7	Becher 和 Tiegs(1987)
莫来石-20Vol%ZrO_2：			
m-ZrO_2	20	7－8	Becher 和 Tiegs(1987)
t-ZrO_2	20	10－11	Becher 和 Tiegs(1987)
氧化锆增韧氧化铝：	0	6	Claussen 和 Petzow(1986)
	20	8 to>13	Claussen 和 Petzow(1986)

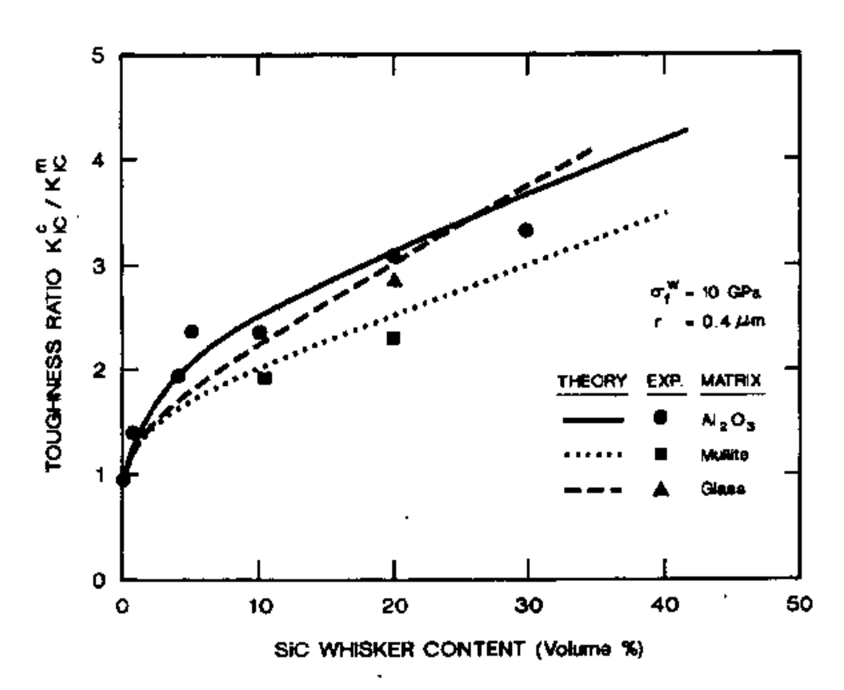


图 8-25 断裂韧性比(复合材料韧性/基体韧性)随 SiC 晶须含量增加而增加。加入选定的 SiC 晶须(半径 $r=0.4\mu m$)Al_2O_3、莫来石和玻璃为基体的复合材料的韧性都提高(Annual Review of Material Science, Vol. 2, 1990 By Annual Review Inc.,经同意翻印)

8.3.2.2 晶须的特性

• p. 452 •

从式(8-50)可知，很明显，高抗张强度的晶须，可对中等含量晶须基体以可观的韧性贡献。像我们期待的脆性断裂行为一样，内在的(Nutt,1985)和表面缺陷会降低晶须的强度。在一些 SiC 晶须表面，大的表面台阶也被观察到。如 Marsh(1963)描述的一样，表面台阶或不均匀是一个应力集中点，减小了抗张强度。减小的量取决于台阶的高度和斜度，以及尖端的半径(Marsh,1963)。当减少这样的缺陷可以获得很高的抗张强度，如 10mm 直径为 5μmSiC 晶须平均抗张强度接近 8GPa(长度 C>10mm)(Petrovic 等,1985)，而短的(<5mm)(Petrovic 和 Hoover 1987)达到 16GPa。

由式(8-50)和式(8-51)预测，晶须补强剂对韧性的贡献应随晶须直径的增加而增大。Al_2O_3+20Vol%SiC 晶须直径从 0.14--0.75 到 1—1.5μm 增加时，断裂韧性从 6.5MPa·$m^{1/2}$增至 9MPa·$m^{1/2}$，直至约 12MPa·$m^{1/2}$。然而基体和晶须的热膨胀系统，弹性性能的不匹配引入环形和轴向应力(Angelini 等,1987)，它导致裂纹的产生和机械性能完整性的损失。所以，我们必须平衡增加晶须直径所取得的增韧与性能不匹配所产生局部应力的影响。

8.3.2.3 界面特性

增加晶须与界面断裂条件的比例(γ^w/γ 或 σ_f^w/τ_{DB}，其中 τ_{DB}为界面强度)也增加了给定直径的晶须的界面解离程度和晶须的拔出。Al_2O_3/SiC(晶须)复合材料的最佳增韧效应对应于相当于晶须半径的 3-5 倍的最长晶须拔出长度(l_{po})(Becher 等,1988a)，l_{po}和韧性值对加入前晶须的表面处理非常敏感。

8.3.3 显微结构的剪裁

·p.453·

观察表明，显微结构对断裂韧性有影响，特别是非立方型陶瓷如 Al_2O_3(Rice 和 Freiman,1981;Mussler 等,1982;Claussen 等，1982;Steinbrech 等,1983;Knehans 和 steinbrech,1982)。这种行为的产生是由于裂纹尖端应力和 TEA 张应力相互作用时，在裂纹尖端区域产生微裂纹所致。该 TEA 张应力是由于不同的结晶学热缩收在晶界处产生的，它局部阻止断裂面在裂纹尖端后形成桥联晶粒(Rice 和 Freiman,1981;Swain,1986;Swanson 等,1987;Mai 和 Lawn,1987;Wu 等,1987)。很可能所有这些机理都相互关联，例如裂纹尖端微裂和局部 TEA 压应力导致了裂纹尖端后的桥联晶粒的形成。大多数对晶粒尺寸效应的观察都与由局部残余应力强度因子而产生的微裂存在有关，这个强度因子是局部 TEA 应力和晶粒尺寸平方根的乘积(Evans 和 Clarke,1980;Fu 和 Evans,1982)。另外一些研究也表明，Si_3N_4 陶瓷可以通过长晶粒结构而获得增韧(Lange,1979)。这可以理解成长晶粒结构与晶须补强剂的类似性。因此有多种方法作结构剪裁以获得断裂韧性的改进。

8.3.3.1 基体桥联:晶粒尺寸效应

晶粒尺寸对韧性的效应是在基体晶粒不变时形成桥联的情况下。这些桥联可能由于裂纹分叉、微裂纹形成、压缩晶界应力或这些效应的组合而形成的。讨论中使用的桥联应应力对裂纹裂开反应是在粒子桥联区末端，最大裂纹开口是取决于基体晶粒尺寸。实际上，考虑的桥联因素仅仅是这些晶粒的摩擦拔出.桥联应力是晶粒拔出时断裂表面所承担摩擦剪切应力 τ_{gb}与桥联粒子分数 V_{gb}之乘积。晶粒拔出的能量贡献可由拔出长度对晶粒尺寸关系的式(8-48)和(8-51)定义给出。为了方便讨论，假设晶粒拔出长度是晶粒尺寸 d 的一半，因而最大裂纹开口位移 U_{max}就等于 $d/2$，此过程所消耗能量为

$$\Delta J^{gb} = V_{gb}\tau_{gb}\frac{d}{2} \quad (8\text{-}53)$$

预示了粒子桥联增韧贡献对应于基体粒子大小的平方根(Becker 等,1990)。基体的断裂

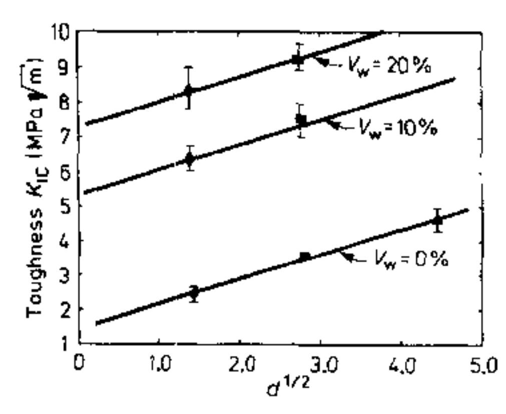


图 8-26 氧化铝陶瓷和 SiC 晶须补强氧化铝陶瓷的断裂抗力随基体晶粒尺寸 d 的增大而增加(Becher 等,1989)

阻力 K^m 包括晶格破坏能 J_0 和粒子桥联的贡献 ΔJ^{gb}。

$$K^m = [E^m(J_0 + \Delta J^{gb})]^{1/2} \qquad (8\text{-}54)$$

式中,E^m 为基体的杨氏模量,J_0 近似于各种结晶学断裂面的平均断裂韧性值。

事实上有人发现,由大裂纹扩展决定 Al_2O_3 陶瓷的断裂韧性随粒子大小增大而增大(Rice 等,1981)。由于微裂纹的扩展和裂纹交联而获得最大值,扩展的微裂纹和裂纹交联在临界晶粒尺寸以上减小断裂韧性。再者,R-曲线形为也伴随着韧性的增加,同样是因为晶粒尺寸效应(Steinbrech,1982;Swain,1986)。观察结果与上面描述的晶粒桥联过程是相一致的,Al_2O_3 的断裂韧性表现出与 $d^{1/2}$的依存关系,如图 8-26 所示。

8.3.3.2 基体桥联:晶粒几何形状的影响

开发抗热震 Al_2O_3 陶瓷的研究表明,在粒径为 5—10μm 基体中,片状 Al_2O_3 粒子的生长产生很好的增韧(Tiegs 和 Becher,1985)效果。含有大的片状 Al_2O_3 单晶 25Vol%(100—300μm 宽,10—30μm 厚)的试样达到了 7—8MPa·$m^{1/2}$的断裂韧性。发现裂纹沿基体和片状晶粒间的界面偏转。这样,片状晶粒周围断裂产生于裂纹桥联有利于增韧。当含有片状粒子的 Al_2O_3 的强度由于像有大缺陷一样减小时,这种复合材料结构产生了更好抗热震性能。含有相当晶粒子尺寸是等轴状的 Al_2O_3,但粒子不是片状的,其韧性值为 4—4.5MPa·$m^{1/2}$,而很小晶粒(1—2μm)等轴的 Al_2O_3 的韧性值小于 3MPa·$m^{1/2}$。

·p.454·

同样地,Si_3N_4 和 SiAlON(Lewis,1981)陶瓷的抗断裂能力也因为类似于晶须一样晶粒的在位自生长而提高。这些方法被证明是获得大于 10MPa·$m^{1/2}$断裂韧性的很有潜力的途径(Lange,1979;Li 和 Yamanis,1989;Himsolt 等,1979)。同时,通过控制拉长的晶粒尺寸,还可以使这些材料获得很高的断裂强度(>700MPa)。具有类似晶须的晶粒补强了基体却不引入大的缺陷。

应该注意到这些氮化物陶瓷断裂韧性的增加与晶须补强陶瓷由式(8-39a)—(8-39c),(8-47),(8-51)预测和观察的结果是一致的(Becher,1990)。实验表明,抗断裂能力随晶粒体积含量(Lange,1979;Himsolt 等,1979)和晶粒尺寸而提高。最近的研究结果表明,含有拉长粒子的 Si_3N_4 陶瓷的断裂韧性随晶粒直径的平方根而增加(Kawashima 等,1991)。这可与式(8-47),(8-50)和式(8-51)中推测的韧性与晶须直径的平方根成正比相比较。这种增韧上的类似性并不奇怪,因为该类陶瓷的断裂过程都与补强相的裂纹表面桥联有关,如晶须或拉长的颗粒,如图 8-27 所示。

8.3.4 耦合增韧响应

人们有很大的兴趣将几种增韧过程结合起来探索一个更进一步提高陶瓷系统抗断裂

能力。本节仅讲述两种可能的组合途径：晶须补强和相变增韧，晶须补强和基体显微结构——晶粒尺寸的影响。

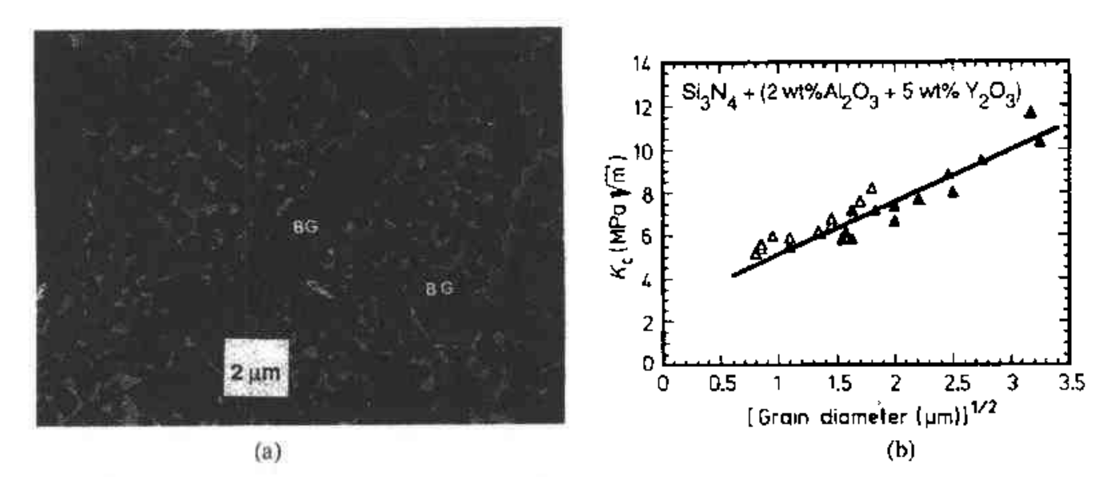


图 8-27 (a)增韧 Si_3N_4 陶瓷显微结构的断裂路径观察表明长晶粒桥联与晶须增韧的效应类似(Li 和 Yamanis，1989；经同意翻印)(b)如同裂纹桥联增韧过程预测的一样，断裂韧性随长晶粒直径的平方根增大而增加

8.3.4.1 晶须补强—相变增韧

• p. 455 •

ZrO_2 增韧复合材料的断裂韧性为

$$K^c = K^m + \Delta K^T \tag{8-55}$$

式中，K^m 为基体韧性，ΔK^T 为四方 ZrO_2 相变对韧性的贡献。由式(8-44a)—(8-44c)，$\Delta K_{IC}{}^T$ 正比于 ΔG^T 和 $h^{1/2}$。最大相变区的大小 h 是基体韧性 K^m 和式(8-38)定义的临界相变应力之比的函数，组合可得

$$K^c = K^m + AB^{1/2} f E^c (\varepsilon^T)^2 \frac{K_0}{\sigma_c T} \tag{8-56}$$

表明复合材料的韧性与基体的韧性有紧密关系。式(8-56)表明，提高基体的韧性可以使复合材料的韧性得到大幅度的提高(Becher 和 Tiegs1987)。

微裂纹增韧与单斜 ZrO_2 的存在有关，这些微裂纹可以获得韧性，它们由相变引起，或由后道工序冷却过程引入 $\Delta K^{uc'}$ 或 m-ZrO_2 晶粒应力和裂纹尖端应力组合而引起的 ΔK^{uc}。若只有预先存在的微裂纹贡献的话，韧性应该为 $\Delta K^{uc'}$ 和 K^m 之和。另一方面来自于应力诱导的微裂纹的韧性，则微裂区也随主裂纹尺寸的增加而增加，微裂纹区尺寸 r_{uc} 还取决于基体的韧性

$$r_{uc} = \left(\frac{K_0 + \Delta K^{uc}}{2\sigma_c^{uc}} \right)^2 \tag{8-57}$$

式中，$\sigma_c{}^{uc}$ 为开始出现微裂所需的应力。因应力诱导微裂增韧的贡献应该随基体韧性的增加而增加。这种情况下，含有 m-ZrO_2 粒子补强的复合材料的韧性会比单组韧性之和更大。

• p. 456 •

SiC 晶须补强莫来石陶瓷和也含有分散 ZrO_2 粒子的莫来石陶瓷的实验结果也表明

广这样的耦合增韧效应。20Vol%SiC(晶须)+Mullite 的韧性为未增韧莫来石的 2—2.5 倍，如图 8-28 所示。含 10—15Vol%ZrO_2 的莫来石韧性近乎是莫来石基体的 1.5 倍。20Vol%是基体的 3.5 倍。正如图 8-28 所示，晶须补强、ZrO_2 增韧以及它们的组合，具有额外的效应。另一方面，当 ZrO_2 为四方相时，如测试温度在 M_s 之上，增韧的组合效应比简单的加和效应还要大(图 8-28)。

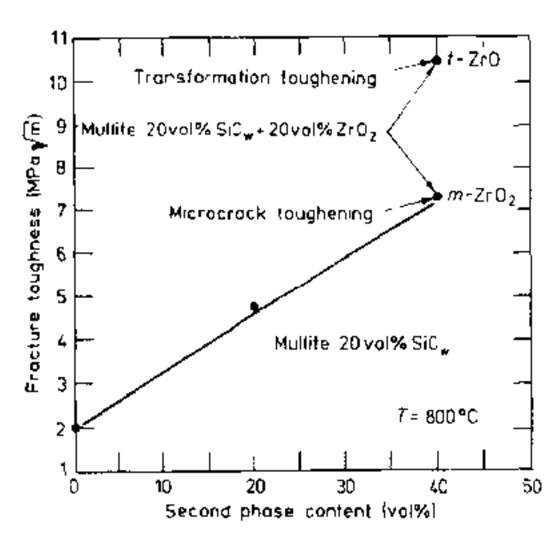


图 8-28 陶瓷基材料中晶须补强和 ZrO_2 增韧结合耦合增韧效应可获得更大的断裂韧性。晶须补强与微裂纹增韧或由 ZrO_2 颗粒弥散引起的相变增韧的结合可提高莫来石韧性 3—5 倍以上(Becher 和 Tiegs,1987)

Claussen 和 Petzow(1986)也报道了类似的耦合增韧效应。从早期的相变增韧陶瓷的讨论中可以注意到：(1)当相变增韧开始起作用时，复合材料的韧性是温度的函数；(2)相变增韧贡献的程度至少取决于组成含量、体积分数和可相变 ZrO_2 粒子的尺寸。后面的因素也表明，为了获得所期望的显微结构，这类复合材料的工艺要求精密的组成选择和高技术的加工工艺。不管怎样，很明显，多重增韧机理途径提供了获得更好抗断裂性能的方法。

8.3.4.2 晶须补强—基体晶粒桥联

依据前面所讨论的，陶瓷、特别是非立方型陶瓷的断裂抗力由裂纹尖端后面粒子桥联作用而随晶粒尺寸的增大而增加。另外，改变基体晶粒尺寸并使之形成像晶须一样的晶粒也能像晶须补强的那样的由于桥联效应而使韧性增加，所以，总的复合材料的断裂韧性也是由基体韧性及其显微结构组分，特别是由于非立方型基体和晶须补强剂的贡献(Becher 等,1991)所致。这些机理的简单叠加，总的韧性 K_c 为

$$K^c = K^m + \Delta K^{gb} = [E^m(J_0 + \Delta J^{gb})]^{1/2} + (E^c \Delta J^{cb})^{1/2} \qquad (8\text{-}58)$$

ΔJ^{gb}是式(8-53)中基体粒子桥联所消耗能量。

将式(8-53)代入式(8-58)可见，多晶非立方型脆性基体的晶须补强复合材料(或纤维补强或其它类型的复合材料)的韧性随基体晶粒尺寸增大而增加。具有不同晶须含量和基体晶粒尺寸 SiC 晶须补强 Al_2O_3 系统的实验结果与由式(8-58)预测的韧性和晶粒尺寸关系相一致，如图 8-26 所示(也注意到制造这些试样所用的晶须的来源及其尺寸)。这些结果再次表明，如何控制基体显微结构的一个方面通过多重增韧机理来提高复合材料的韧性。

8.4 结　语

· p.457 ·

许多的不同方法能够提高陶瓷断裂抵抗能力，它们之间的组合可获得额外的增韧效应。这些不同的方法的成功应用均要求注意显微结构和化学组成对增韧效应的影响，以及

怎样通过陶瓷所处的温度来调整这些效应。本章内容显然没有列举所有可能的增韧机理，而是选择讨论了相变增韧效应和晶须相关补强剂对基体晶粒尺寸、形状和组合因素的影响。

十分类似于上述补强过程的一个明显的省略是等轴的或片状的两相粒子或两者同时起作用的补强，它们是很类似于上述的补强过程。等轴的 TiC 和 TiB_2 粒子的弥散增加了 SiC 陶瓷的断裂韧性。片状粒子的引入增加了 Al_2O_3 陶瓷的韧性，最近的结果表明，SiC 片晶加入到 Al_2O_3 基体中，也提高了它们的断裂抗力。这些过程产生了十分类似于晶须和晶粒补强效应的增韧行为和断裂路径特征。在使用等轴晶体粒子时，特别是那些与基体有不同的热膨胀和机械性能的，建议用几种方法来阐述它们的增韧效应，包括裂纹偏转、裂纹钉孔、裂纹分叉和桥联。在第二相附近因热膨胀性能，显微结构对增韧有响应。

ZrO_2 相变增韧行为已由现存的模型描述得淋漓尽致。密切关注四方相粒子大小和溶质晶粒尺寸的影响，才能真正设计 ZrO_2 增韧。进一步观察这些系统的组合行为，如什么样的溶质特性影响稳定效应的强度，将大有裨益。在 ZrO_2 增韧陶瓷相关的增韧途径的情况下，可以利用相变增韧 ZrO_2 的知识。但是必须还要考虑到基体对 ZrO_2 粒子性能不匹配的效应，和局部应力对四方相粒子相变能力的影响。人们可能确定这些应力是如何随 ZrO_2 粒子含量的增加而叠加和改变的，以及相变的影响如何。当我们建议颗粒尺寸和可能的尺寸分布是如何使基体中四方 ZrO_2 相变变得更容易时，它对韧性的影响需要系统的实验探讨。和基体显微结构一起被认为是断裂韧性的变量中临界的因素，常常出现在 ZrO_2 增韧陶瓷中。

· p. 458 ·

补强陶瓷领域的进步提供了对陶瓷系统增韧的新的理解的财富。对晶须和纤维补强陶瓷增韧效应的理论描述的进展为我们提供如何开始设计韧性材料的详细依据，并指出需要仔细研究的方向，例如界面性能与结构的关系。晶须对纤维补强覆盖了系统的一定范围，包括基于很弱的界面对那些很强的界面，和那些为了理解界面现象和对断裂抵抗力而仅需增强的系统。另外，晶须补强模型提出了开发合成可控尺寸和强度的晶须的先进技术的需要。

用显微结构的控制对增韧陶瓷具有相当的潜力，同时补强方法提出了另外一些增韧途径。我们需要检测一些系统的增韧效应的影响因素，如含有长晶粒结构的 Si_3N_4 系统，以确定粒子、界面、晶界性能是怎样控制、改变裂纹扩展和韧性的。这个领域和组合增韧过程的能力是十分吸引人的新的探索领域，并开拓了陶瓷材料的设计。

8.5 致　　谢

这一事业的成功只因有致力于这一领域的同事们及其家庭的支持和贡献才有可能。作者们十分感谢美国能源部基础能源科学办公室材料科学组（他们得到 DE-AC05840R21400 合同与 Martin Marietta 能源系统公司的持续支持，使他们有机会从事这一领域的研究活动）。

8.6 参考文献

Amazigo, J. C., Budiansky, B. (1988a), *Int. J. Solids Struc. 24*, 751–755.

Amazigo, J. C., Budiansky, B. (1988b), *J. Mech. Phys. Solids 36*, 581–595.

Angelini, P., Mader, W., Becher, P. F. (1987), in: *MRS Proceedings: Advanced Structural Ceramics*, Vol. 78:/ Becher, P. F., Swain, M. V., Somiya, S. (Eds.). Pittsburgh, PA: Mat. Res. Soc., pp. 241–257.

Annual Review of Materials Science, Vol. 20 (1990). Palo Alto, CA: Annual Reviews Inc.

Ashby, M. F., Blunt, F. J., Bannister, M. K. (1989), *Acta Metall. 37*, 1847–1857.

Becher, P. F. (1976), *J. Am. Ceram. Soc. 59*, 59–61.

Becher, P. F. (1986), *Acta Metall. 34*, 1885–1891.

Becher, P. F. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74 (2)*, 255–269.

Becher, P. F., Swain, M. V. (1992), *J. Am. Ceram. Soc. 75 (3)*, 493–502.

Becher, P. F., Tiegs, T. N. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 651–654.

Becher, P. F., Swain, M. V., Ferher, M. K. (1987), *J. Mater. Sci. 22*, 76–84.

Becher, P. F., Hsueh, C. H., Angelini, P., Tiegs, T. N. (1988a), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, 1050–1061.

Becher, P. F., Funkenbusch, E. F., Begun, G. M. (1988b), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 24: Somiya, S., Yamamoto, N., Yanagida, H. (Eds.). Westerville, OH: Am. Chem. Soc., pp. 645–651.

Becher, P. F. (1990), *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 179–195.

Becher, P. F., Tiegs, T. N., Angelini, P. (1990), in: *Fiber-Reinforced Ceramics:* Mazdiyasni, K. S. (Ed.). Park Ridge, NJ: Noyes Publications, pp. 311–327.

Becher, P. F., Fuller, E. R., Jr., Angelini, P. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 2131–2135.

Becher, P. F., Alexander, A., Bleier, A., Warwick, W. H., Waters, S. B. (1993), *J. Am. Ceram. Soc. 16 (3)*, 657–663.

Bennison, S. T., Lawn, B. R. (1989), *Acta. Metall. 37 (10)*, 2659–2671.

Bradt, R. C., Hasselman, D. P. H., Lange, F. F. (Eds.), (1974–1978), *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 1–4. New York: Plenum Press.

Bradt, R. C., Hasselman, D. P. H., Evans, A. G., Lange, F. F. (Eds.) (1983, 1986), *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 5–8. New York: Plenum Press.

Budiansky, B., Hutchinson, J. W., Evans, A. G. (1986), *J. Mech. Phys. Solids 34*, 167–189.

Budiansky, B., Hutchinson, J. W., Lambropoulos, J. C. (1983), *Int. J. Solids Struct. 19*, 337–355.

Buljan, S. T., Baldoni, J. G., Huckabee, M. L. (1987), *Am. Ceram. Soc. Bull. 66*, 347–352.

Burns, S. J., Swain, M. V. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. (3)*, 226–230.

Campbell, G. H., Rühle, M., Dagleish, B. J., Evans, G. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 521–530.

Chen, I.-W. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 2564–2572.

Chen, I.-W., Reyes-Morel, P. E. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 181–189.

Chermant, J. L., Osterstock, F. (1976), *J. Mater. Sci. 11*, 1939–1951.

Chiu, Y. P. (1977), *J. Appl. Mech. 44*, 587–590.

Claussen, N. (1985), *Mater. Sci. Eng. 71*, 23–38.

Claussen, N., Petzow, G. (1986), in: *Materials Science Research*, Vol. 20: Tressler, R. E., Messing, G. L., Pantano, C. G., Newnham, R. E. (Eds.). New York: Plenum Press.

Claussen, N., Mussler, B., Swain, M. V. (1982), *J. Am. Ceram. Soc. 65*, C14–16.

Cohen, M. (1972), *Met. Trans. AIME 3*, 1095–1098.

Cowie, J. G., Tuler, F. R. (1987), *Mater. Sic. Eng. 95*, 93–99.

Cox, B. N., Marshall, D. B. (1991), *Int. J. Fracture 49*, 159–176.

Dève, H. E., Maloney, M. J. (1991), *Acta Metall. Mater. 39*, 2275–2284.

Dève, H. E., Evans, A. G., Odette, G. R., Mehrabian, R., Emiliani, M. L., Hecht, R. J. (1990), *Acta Metall. Mater. 38*, 1491–1502.

Döll, W. (1990), in: *Crazing in Polymers*, Vol. 2: Kausch, H. H. (Ed.). Berlin: Springer-Verlag.

Eshelby, J. D. (1957), Proc. Roy. Soc. London *A 241*, 376–396.

Eshelby, J. D. (1961), in: *Progress in Solid Mechanics*, Vol. 2: Hill, R., Sneddon, I. N. (Eds.). Amsterdam: North-Holland.

Evans, A. G. (1988), *Mater. Sci. Eng. A 105/106*: 65–75

Evans, A. G., Cannon, R. M. (1986), *Acta Metall. 34*, 761–800.

Evans, A. G., Clarke, D. R. (1980), in: *Thermal Stresses in Severe Environments:* Hasselman, D. P. H., Heller, R. A. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 629–640.

Evans, A. G., Heuer, A. H. (1980), *J. Am. Ceram. Soc. 63*, 241–248.

Evans, A. G., McMeeking, R. M. (1986), *Acta Metall. 34*, 2435–2441.

Faber, K. T., Evans, A. C. (1983), *Acta Metall. 31*, 565–576.

Fleck, N. A. (1991), *Proc. R. Soc. London A 432*, 55–76.

Fu, Y., Evans, A. G. (1982), *Acta Metall. 30*, 1619–1625.

Gac, F. D., Petrovic, J. J. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68*, C200–201.

Gadkaree, K. P., Chyung, K. (1986), *Am. Ceram. Soc. Bull. 65*, 370–376.

Gao, Y. C., Mai, Y. W., Cotterell, B. (1988), *J. Appl. Mater. Phys. 39 (7)*, 550–572.

Garvie, R. G., Swain, M. V. (1985), *J. Mater. Sci. 20*, 1193–1200.

Green, D. J., Hannink, R. H. J., Swain, M. V. (1989), *Transformation Toughening of Ceramics*. Boca Raton, FL: CRC Press.

Griffith, A. A. (1920), *Phil. Trans. R. Soc. London A 221*, 163.

Hannink, R. H. J., Swain, M. V. (1983), *J. Austral.*

Ceram. Soc. 18, 53–62.

Hannink, R. H. J., Swain, M. V. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 90–98.

Heredia, F. E., He, M. Y., Lucas, G. E., Evans, A. G., Dève, H. E., Konitzer, D. (1992), *The Fracture Resistance of Directionally Solidified Dual-Phase NiAl Reinforced with Refractory Metals* UCSB preprint.

Heuer, A. H., Readey, M. J., Steinbrech, R. (1988), *Mater. Sci. Eng. A 105/106*, 83–89.

Himsolt, G., Knoch, H., Huebner, H., Kleinlein, F. W. (1979), *J. Am. Ceram. Soc. 62*, 29–32.

Horii, H., Nemat-Nasser, S. (1986), *Phil. Trans. R. Soc. London A 319*, 337–374.

Hsueh, C. H. (1986), *J. Mater. Sci. 21*, 2067–2072.

Hsueh, C. H., Becher, P. F. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, C234–237.

Hsueh, C. H., Becher, P. F., Angelini, P. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, 929–933.

Hutchinson, J. W. (1987), *Acta Metall. 35*, 1605–1619.

Hutchinson, J. W., Jensen, H. M. (1990), *Mech. Mater. (9)*, 139–163.

Ingel, R. P., Lewis, D., Bender, B. A., Rice, R. W. (1984), in: *Advances in Ceramics: The Science and Technology of Zirconia*, Vol. 12: Claussen, N., Rühle, M., Heuer, A. H. (Eds.). Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 408–414.

Jorgensen, M. H. (1990), in: *Structural Ceramics: Processing, Microstructure, and Properties:* Bentsen, J. J., Bilde-Sørensen, J. B., Christransen, N., Horsewell, A., Ralph, B. (Eds.). Roskilde, Denmark: Risø National Lab.

Karihaloo, B. L. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 1703–1706.

Karihaloo, B. L., Fu, D., Huang, X. (1991), *Mech. Mater. 11*, 123–134.

Kawashima, T., Okamoto, H., Yamamoto, H., Kitamura, A. (1991), *J. Ceram. Soc. Jpn. 99*, 320–323.

Kelly, A. A., Macmillan, N. H. (1986), *Strong Solids*, 3rd ed. Oxford: Clarendon Press.

Knehans, R., Steinbrech, R. (1982), *J. Mater. Sci. Lett. 1*, 327–329.

Kramer, E. J. (1983), in: *Crazing in Polymers:* Kausch, H. H. (Ed.). Berlin: Springer-Verlag.

Krause, R. F., Jr., Fuller, E. R., Jr. (1987), in: *Proc. Fossil Energy Materials Conf., ORNL/FMP/87/4*. Oak Ridge, TN: Oak Ridge Nat. Lab., pp. 38–55.

Kreher, W., Pompe, W. (1981), *J Mater. Sci. 16*, 694–706.

Kreher, W., Pompe, W. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 12: Claussen, N., Evans, A. G., Hasselman, D. P. H., Lange, F. F. (Eds.). Columbus, OH: Am. Ceram. Soc.

Krstic, V. V., Nicholson, P. S., Hoagland, R. G. (1981), *J. Am. Ceram. Soc. 64*, 499–504.

Kunz-Douglas, S., Beaumont, P. W. R., Ashby, M. F. (1980), *J. Mater. Sci. 15*, 1109–1123.

Lambropoulos, J. C. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 218–222.

Lamicq, P. J., Bernhardt, G. A., Dauchier, M. M., Mace, J. G. (1986), *Bull. Am. Ceram. Soc. 65*, 336–338.

Lange, F. F. (1979), *J. Am. Ceram. Soc. 62 (7–8)*, 428–430.

Lange, F. F. (1982), *J. Mater. Sci. 17*, 247–264.

Lawn, B. R., Wilshaw, T. R. (1975), *Fracture of Brittle Solids*. Cambridge: Cambridge University Press.

Lewis, M. H. (1981), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 3. Heuer, A. H., Hobbs, L. W. (Eds.). Columbus, OH: Am. Ceram. Soc.

Li, C. W., Yamanis, J. (1989), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 10*, 632–645.

Lutz, E. H., Claussen, N., Swain, M. V. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 11–18.

Mah, T.-I., Mendiratta, M. G., Katz, A. P., Mazdiyasni, K. S. (1987), *Bull. Am. Ceram. Soc. 66*, 304–308.

May, Y. W., Lawn, B. R. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 289–294.

Marsh, D. M. (1963), in: *Fracture Mechanics of Solids:* Drucker, D. G. (Ed.). New York: Interscience.

Marshall, D. B., Evans, A. G. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68*, 225–231.

Marshall, D. B., Oliver, W. C. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 542–548.

Marshall, D. B., Oliver, W. C. (1990), *Mater. Sci. Eng. A 126*, 95–103.

Marshall, D. B., Swain, M. V. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, 399–407.

Marshall, D. B., Cox, B. N., Evans, A. G. (1985), *Acta Metall. 33*, 2013–2021.

Marshall, D. B., Drory, M. D., Evans, A. G. (1983), in: *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 6: Bradt, R. C., Evans, A. G., Lange, F. F., Hasselman, D. P. H. (Eds.). New York: Plenum Press.

Marshall, D. B., Morris, W. L., Cox, B. N., Dadkhah, M. S. (1991), *J. Am. Ceram. Soc.* (in press).

Marshall, D. B., Shaw, M. C., Dauskardt, R. H., Ritchie, R. O., Readey, M. J., Heuer, A. H. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 2659–2666.

McCartney, L. N. (1987), *Proc. R. Soc. London A 409*, 329–350.

McCartney, L. N. (1989), *Proc. R. Soc. London A 425*, 215–244.

McMeeking, R. M., Evans, A. G. (1982), *J. Am. Ceram. Soc. 65*, 242–246.

Mura, T. (1982), *Micromechanics of Defects in Solids*. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publ.

Murakami, Y. (1987), *Stress Intensity Factors Handbook*. Oxford: Pergamon Press.

Mussler, B., Swain, M. V., Claussen, N. (1982), *J. Am. Ceram. Soc. 65*, 566–572.

Nutt, S. R. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, 428–431

Odette, G. R., Chao, B. L., Skeckerd, J. W., Lucas, G. E. (1992), *Acta Metall. Mater. 40*, 2381–2389.

Outwater, J. O., Jr. (1956), *Modern Plastics 33*, 156–162.

Patel, J. R., Cohen, M. (1953), *Acta Metall. 1*, 532–538.

Pellini, W. S. (1977), *Principles of Structural Integrity Technology*. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office.

Petrovic, J. J., Hoover, R. C. (1987), *J. Mater. Sci. 22*,

517–522.
Petrovic, J. J., Milewski, J. V., Rohr, D. L., Gac, F. D. (1985), *J. Mater. Sci. 20*, 1167–1177.
Pickens, J. P., Gurland, J. (1978), *Mater. Sci. Eng. 33*, 135–142.
Predecki, P., Abuhasan, A., Barrett, C. S. (1988), in: *Advances in X-ray Analysis*, Vol. 13: Barrett, C. S., Gilfrich, J. V., Jenkins, R., Russ, J. C., Richardson, J. W., Jr., Predecki, P. K. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 231–243.
Prewo, K. M., Brennan, J. J. (1980), *J. Mater Sci. 15*, 463–468.
Prewo, K. M., Brennan, J. J., Layden, G. K. (1986), *Bull. Am. Ceram. Soc. 65*, 305–313.
Rao, K. T. V., Odette, G. R., Ritchie, R. O. (1992), *Acta Metall. Mater. 40*, 353–361.
Rao, S. S. (1991), Ph.D. Dissertation, Rutgers.
Rice, J. R. (1968), *Trans. ASME, J. Appl. Mech. 35*, 379–386.
Rice, R. W., Freimann, S. W. (1981), *J. Am. Ceram. Soc. 64*, 345–350.
Ritchie, R. O. (1988), Mater. Sci. Eng. 103, 15–28.
Rose, L. R. F. (1986a), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 208–212.
Rose, L. R. F. (1986b), *J. Mech. Phys. Solids 34*, 609–616.
Rose, L. R. F. (1987a), *Proc. R. Soc. London A 412*, 169–197.
Rose, L. R. F. (1987b), *J. Mech. Phys. Solids 35*, 383–405.
Rose, L. R. F., Swain, M. V. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 203–207.
Rose, L. R. F., Swain, M. V. (1988), *Acta Metall. 36*, 955–962.
Rühle, M., Evans, A. G. (1989), *Prog. Mater. Sci. 33*, 85–167.
Rühle, M., Kriven, W. M. (1983), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87*, 222–228.
Rühle, M., Evans, A. G., McMeeking, R. M., Charalambides, P. G., Hutchinson, J. W. (1987), *Acta Metall. 35*, 2701–2710.
Schmauder, S., Schubert, H. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 534–540.
Schubert, H. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 270–272.
Selsing, J. (1961), *J. Am. Ceram. Soc. 44*, 424.
Seyler, R. J., Lee, S., Burns, S. J. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 12: Claussen, N., Rühle, M., Heuer, A. H. (Eds.). Columbus, OH: Am. Ceram. Soc.
Shalek, P. D., Petrovic, J. J., Hurley, G. F., Gac, F. D (1986), *Am. Ceram. Soc. Bull. 65*, 351–356.
Sigl, L. S., Mataga, P. A., Dalgleish, B. J., McMeeking, R. M., Evans, A. G. (1988), *Acta Metall. 36*, 945–953.
Steinbrech, R., Knehans, R., Schaarwachter, W. (1983), *J. Mater. Sci.*, 265–270.
Sternstein, S. S. (1977), in: *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 10B: Schultz, J. M. (Ed.). New York: Academic Press.
Stump, D. M., Budiansky, B. (1989), *Int. J. Solids Struct. 25*, 635–646.
Sun, Q. P., Hwong, K. C., Yu, S. W. (1991), *J. Mech. Phys. Solids 39*, 507–524.
Swain, M. V. (1983), in: *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 6: Bradt, R. C., Evans, A. G., Hasselman, D. P. H., Lange. F. F. (Eds.). New York: Plenum Press.
Swain, M. V. (1985), *Acta Metall. 33*, 2083–2091.
Swain, M. V. (1986), *J. Mater. Sci. Lett. 5*, 1313–1315.
Swain, M. V., Rose, L. R. F. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 511–518.
Swanson, P. L., Fairbanks, C. J., Lawn, B. R., May, Y.-W., Hockey, B. J. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 279–289.
Tada, H. (1985), *The Stress Analysis of Cracks Handbook*, 2nd ed. St. Louis: Paris Productions Inc.
Taya, M., Hayashi, S., Kobayashi, A. S., Yoon, H. S. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 1382–1391.
Tiegs, T. N., Becher, P. F. (1985). *Alumina Composites*, in: *Proc. 22nd Auto. Tech. Dev. Contractors' Coord. Meeting*, Vol. P-155. Warrendale, PA: Soc. Automotive Eng., pp. 479–485.
Tsukuma, K., Shimada, M. (1985), *J. Mater. Sci. 20*, 1178–1184.
Urquhart, A. W. (1991), *Adv. Mater. Processes [7]*, 25–29.
Vekinis, G., Ashby, M. F., Beaumont, P. W. R. (1990), *Acta Metall. Mater. 38*, 1151–1161.
Wei, G. C., Becher, P. F. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, 571–574.
Wei, G. C., Becher, P. F. (1985), *Am. Ceram. Soc. Bull. 64*, 298–304.
Wiederhorn, S. M. (1969), *J. Am. Ceram. Soc. 52*, 485–491.
Wu, C. C., Freimann, S. W., Rice, R. W., Mecholsky, J. J. (1978), *J. Mater. Sci. 13*, 2659–2670.
Yu, C.-S., Shetty, D. K. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 921–928.

一般阅读资料

Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 1–4 (1974–1978): Bradt, R. C., Hasselman, D. P. H., Lange, F. F. (Eds.). New York: Plenum Press.
Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 5–8 (1983, 1986): Bradt, R. C., Hasselman, D. P. H., Evans, A. G., Lange, F. F. (Eds.). New York: Plenum Press.
Green, D. J., Hannink, R. H., Swain, M. V. (1989), *Transformation Toughening of Ceramics*. Boca Raton, FL: CRC Press.
Kelly, A. A., Macmillan, N. H. (1986), *Strong Solids*, 3rd ed. Oxford: Clarendon Press.
Lawn, B. R., Whilshaw, T. R. (1975), *Fracture of Brittle Solids*. Cambridge: Cambridge University Press.
Series on Science and Technology of Zirconia, *Adv. Ceram. 3, 12, 24*. Columbus, OH: Am. Ceram. Soc.

9. 多孔陶瓷的力学行为

Rasto Brenzny and David J. Green
Department of Materials Science and Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, PA, U.S.A.
（施剑林译　郭景坤校）

目录

符号与缩语表

a	临界介观缺陷尺寸
A	与气孔几何特征和固体材料性质有关的常数
A_t	镜面与分叉常数
B	与气孔单元实际形变模式有关的指数
$C_1,\dots,C_7$	几何常数
D	梁边界条件特征常数
E	杨氏模量
E_s	棱的杨氏模量
f	面数目
G	剪切模量
G_c, G_{cs}	多孔和固体(棱)材料临界应变能释放速率
K_{Ic}	断裂韧性
K_{Ics}	固体材料断裂韧性
L	气孔边缘长度
M_f	断裂力矩
n	棱材料蠕变常数
N	每面的棱数
P	气孔体积分数
r	回转半径
r_i	镜面-过渡区和过渡区-粗糙面边界半径
t	厚度
T_1, T_2	固体表面温度
ΔT_c	临界温差
Y	裂纹几何常数
α	热膨胀系数
β	Biot 模数

ϵ	应变
ϵ	应变速率
ϵ_{0s}	棱材料蠕变常数
ν	泊松比
ρ	体材料密度
ρ_s	固体密度
ρ_τ	固体理论密度
σ	应力
σ_{0s}	棱材料蠕变常数
σ_c	棱抗压强度
σ_{fc}	多孔材料抗压强度
σ_{fs}	棱强度
σ_{ft}	多孔材料拉伸强度
ϕ	气孔单元内棱的固体体积分量
Φ	应力下降因子
AM	氧化铝-莫来石
AZ	氧化铝-氧化锆
GA	Gibson-Ashby
HPA	纯氧化铝
LEFM	线弹性力学
RD	相对密度
RVC	玻璃碳
SEM	扫描电子显微镜
SENB	单边切口梁

• p. 467 •

9.1 引　言

脆性固体中气孔的存在往往显著地影响材料的力学行为。比如，虽然很多结构陶瓷可以达到或接近理论密度，但仍有残余气孔。某些情况下，气孔是限制材料的强度的决定因素。人们认识到，材料的不完全致密是有多种原因引起的，如差分烧结、有机杂质的热解，等等。气孔对材料的高温力学行为的影响也是十分明显的，如不少材料的破坏源于蠕变中的空洞形成。对多孔陶瓷的力学行为研究也是材料制备过程中的关键问题。陶瓷常通过对生坯施加一定的压力和温度得以烧结，所以陶瓷的致密化取决于多孔材料的形变行为。即使在无压烧结中，致密化速率的不一致可导致内应力的存在。甚至有报道建议(Kendall 等，1987；Green 等，1988，1990)，室温下粉体成型体及部分烧结材料的弹性行为可用于表征其结构和烧结行为。

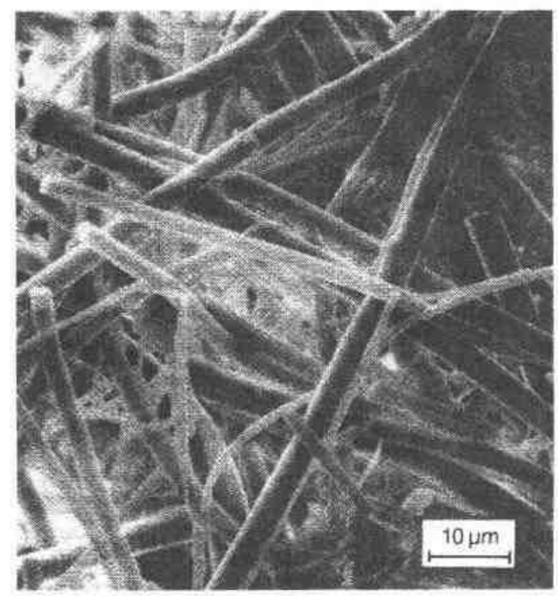


图 9-1　航天飞机防热瓦的纤维质显微结构

以上的例子中，气孔的存在常被视作为有害因素。然而，很多情况下多孔材料的使用有很多优点，如用作耐火材料，高温过滤器，催化载体，热绝缘体，气体燃烧器等等。虽然这些材料的主要用途并非是结构的，但其中很多的应用要求较高的机械可靠性。无疑，有理由相信，多孔陶瓷(porous ceramic)机械性能的改善将为材料找到用途创造条件。

根据材料的气孔率(P)可对其进行最简单的分类。本章讨论的对象限定其气孔率大于 70%。这些材料以两种形式在市场上可以找到：纤维状(fibrous)及气孔状(cellular)多孔材料。纤维状多孔材料的一个例子如图 9-1 所示。这一典型的例子是氧化硅玻璃纤维经键合连接形成的网络体，目前用于航天飞机的防热系统中的热绝缘体。这些材料的机械性质已在别处有综述(Green，1984)，本章主要限于气孔状多孔材料。作为气孔状多孔材料(以下简称多孔材料，译者注)的背景材料和全面的综述，读者可参阅 Gibson 和 Ashby (1988)的著作。

• p. 468 •

9.2　多孔陶瓷的分类

多孔陶瓷是由众多的多面体在空间通过各种方式排列而组成，可大致分为两大类：蜂窝状(honeycomb)和泡沫状(foam)多孔陶瓷。蜂窝状多孔陶瓷如图 9-2 所示，材料中的气孔单元排列成二维的列阵，而泡沫状多孔材料则由多面体空洞在三维排列而成，泡沫材料

进一步可根据单个气孔是否拥有固态壁(或称面)而分为两类。如果组成气孔的同相物质仅占据气泡的棱角,则材料中的气孔是开口的,即各气孔空间通过共用的表面开口相连,材料是可渗透的。如果气孔为固态面所包围,则气孔是相互孤立,即闭口的。当然材料中完全有可能既存在开口也存在闭口气孔。图 9-3 给出具开口和闭口气孔陶瓷材料的结构。

• p. 469 •

有其它两类有关的高气孔率陶瓷材料值得提及。第一类是相互烧结或粘合在一起的空心球体。如玻璃可以作成空心球体,如果将空心球相互粘接(Verweij 等,1985),则可得到既含有开口孔,又含有闭口孔的结构。空心球中的气孔是相互孤立的,但球外的气孔空间是相互连通的。玻璃空心球被烧结在一起(Green,1985)。如烧结程度轻微,则其结构如同以上讨论的键合连接的材料。随烧结程度的提高,其结构可接近于一种(完全)闭口孔材料。图 9-4 比较了这两种极端的结构形式。第二类高气孔率材料是通过溶胶-凝胶的方法制得。凝胶干燥后得到气溶胶或干溶胶,并在本篇综述所论及的范围($P>0.7$)具有"纳米尺寸"的气孔和气孔率。尽管这两类材料的结构比通常意义上的多孔材料更为复杂,但其力学行为具有相似性。

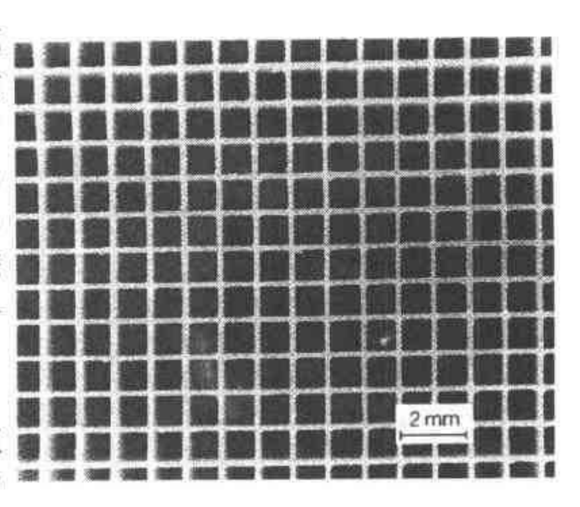
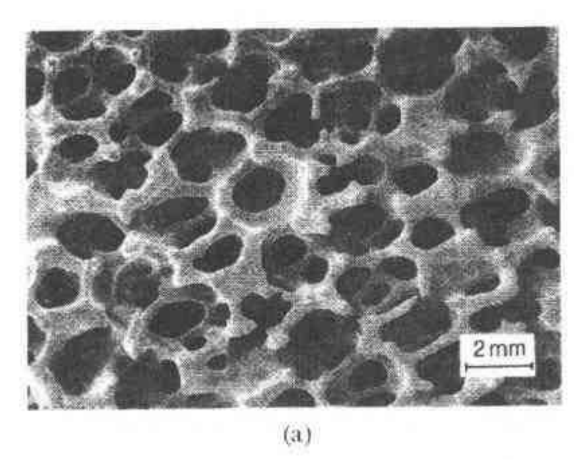
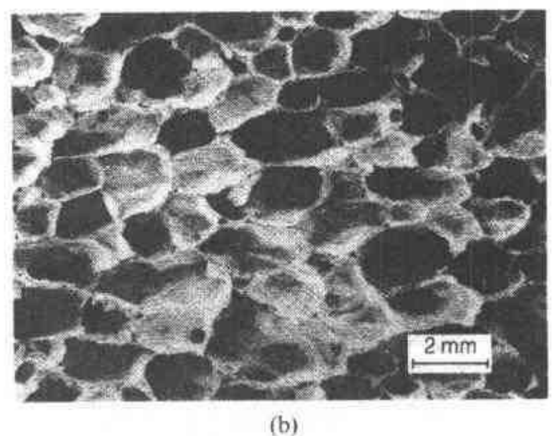


图 9-2 正方形棱柱孔形蜂房结构



(a)



(b)

图 9-3 三维多孔陶瓷:(a)开口气孔,如氧化铝泡沫;(b)闭口气孔如泡沫玻璃

9.3 多孔材料的结构作用

• p. 470 •

自然界中的多孔结构十分丰富,它们尽管非常复杂,但通常具美感,并十二分的精巧。图 9-5 是海胆脊骨和天然海棉的结构。可以作这样的合理设想,天然的多孔材料是一种漫长的进化优化过程,而不是随机过程的堆积。这些结构必须具备多种功能,其中重要的一

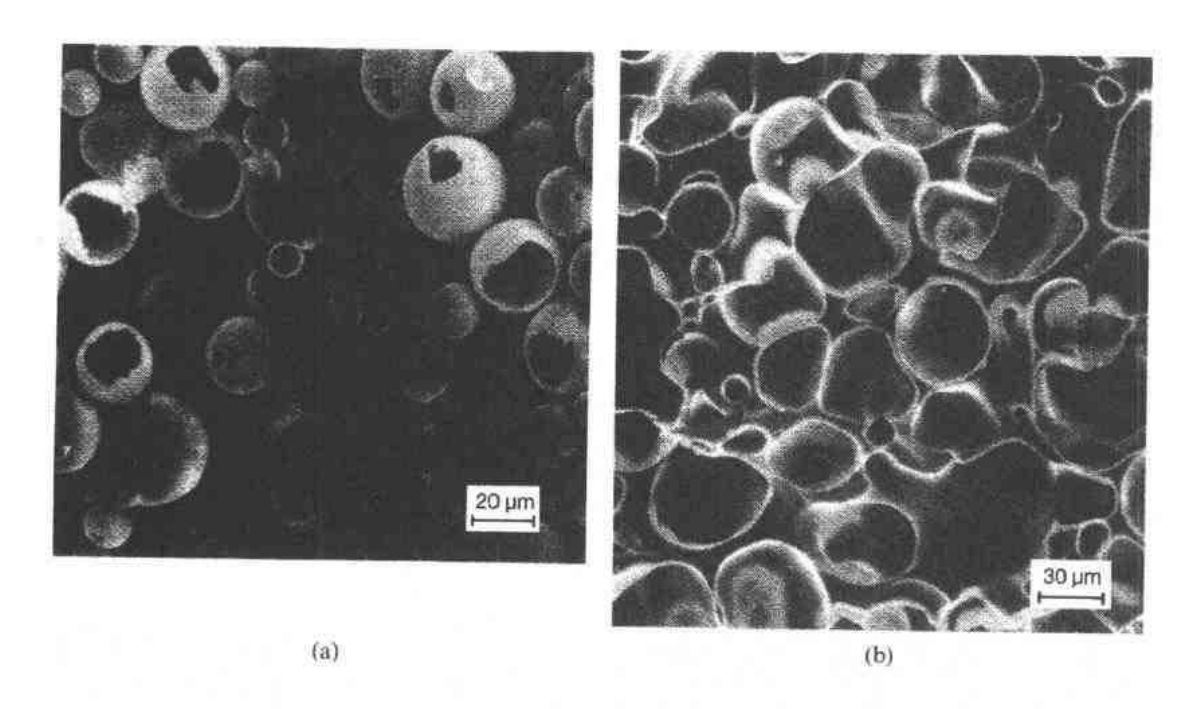


图 9-4 烧结空心玻璃球的介观结构，(a)轻度烧结，含开口和闭口气孔；(b)高度烧结，仅含闭口气孔

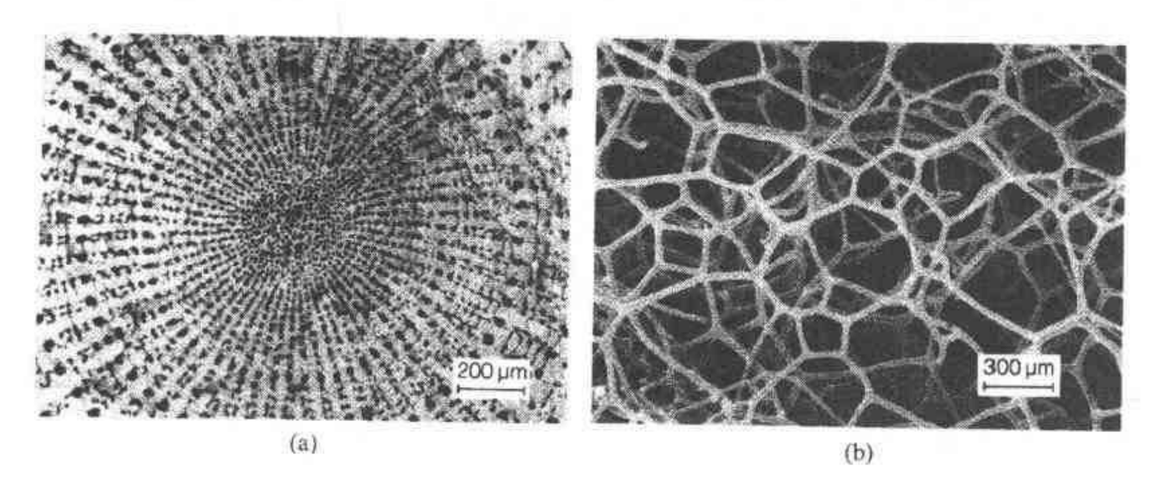


图 9-5 海胆(a)和海绵(b)的天然多孔结构

点是，其结构必须能承受各种外力的作用，所以很有必要知道，多孔材料是否具备某些特殊的力学性质，如果有，人造的仿生材料能否在实际中使用。

对第一个问题可以在 Ashby(1989)最近的计算中得到一些线索，在他的计算中，考虑了在给定材料刚度或强度的条件下获得最小质量的结构设计。特别是，他的结果显示，加载的方式可能对实际过程产生重要影响。表 9 1 给出了一些在给定刚度或脆性强度条件下获得最小质量的一些计算的例子。优化过程其实是简单的，包括三个参数：杨氏模量 E、断裂韧性 K_{Ic} 和体积密度 ρ 之间的不同组合(比例)的最大化。使用 K_{Ic} 而不是强度可使设计者明确临界缺陷尺寸。正如图 9-1 所示的，对一定的加载方式，给定刚度条件下重量的最小化取决于 E/ρ, E/ρ^2，和 E/ρ^3 的参数的最大化；而给定强度条件下这些参数为：K_{Ic}/ρ,

$K_{Ic}/\rho^{3/2}$，K_{Ic}/ρ^2。这样，人们可以得出结论，对一定的加载方式，密度对优化设计的作用是十分大的。为说明这一点，表 9-2 比较了不同材料的与材料刚性有关一些参数。表中以木材为标准材料进行归一化，因为木材是最广泛使用的结构材料。计算这些值所用的数据列于表 9-3。由表 9-2 可以得到以下结论。比较致密陶瓷和金属的 E/ρ 值、可以发现，木材与金属可以相比但明显不如致密陶瓷材料。对于 E/ρ^2 和 E/ρ^3，木材明显优于其它材料。其次，比较木材和陶瓷泡沫材料(开口的多孔氧化铝和闭口的多孔玻璃泡沫材料)的相应数据，可以发现木材仅略好于它们，但在其中有一项性能却不如后者。需要指出的是，将陶瓷泡沫材料与天然材料相比并不十分的公正，特别是当我们与木材的刚性最好的方向比较时。譬如，陶瓷峰房在轴向和周向均明显优于木材。闭口气孔的玻璃材料的数据高得惊人，但可以指出的是，闭口气孔的陶瓷材料可以在最小重量的条件下具备最高的刚性。遗憾的是，此类材料的实验数据非常之少。

表 9-1　几种载荷模式下最小重量时刚度和强度最大化参数

加载方式	设计参数	
	刚度	强度
棒拉伸加载	E/ρ	K_{IC}/ρ
棒弯曲加载	E/ρ^2	$K_{IC}/\rho^{3/2}$
薄片弯曲加载	E/ρ^3	K_{IC}/ρ^2
圆柱体内压加载	E/ρ	K_{IC}/ρ

表 9-2　各种材料的刚度设计值

材料	E/ρ	E/ρ^2	E/ρ^3
木材	1	1	1
钢	1.1	0.06	0.003
铝合金	1.2	0.19	0.03
致密陶瓷			
氧化铝	4.4	0.49	0.06
氮化硅	4.2	0.58	0.08
碳化硅	5.7	0.78	0.11
氧化锆	1.6	0.12	0.009
多孔陶瓷(10%密度)			
氧化铝(开口气孔)	0.3	0.36	0.41
玻璃(闭口气孔)	0.5	0.86	1.5

• p.471 •

表 9-3　设计参数计算时使用的数据

材料	E(GPa)	ρ(kg/m³)	参考文献
木材	10.5	450	Gibson 和 Ashby (1988)
钢	207	8000	Gibson 和 Ashby (1988)
铝合金	75	2750	
致密陶瓷			
氧化铝	400	3970	Lackey 等 (1987)
氮化硅	304	3180	Lackey 等 (1987)
碳化硅	418	3210	Lackey 等 (1987)
氧化锆	205	5750	Lackey 等 (1987)
多孔陶瓷 (10% 密度)			
氧化铝 (开口气孔)	3.0	397	Hagiwara (1986)
玻璃 (闭口气孔)	2.9	255	Zwissler 和 Adams (1983)

由以上的计算可以得出一个结论，多孔的陶瓷材料可以提供比致密材料更为优异的结构使用上的好处。很明显，结构设计过程不仅包括最大刚性设计，其它材料特性，如强度、热震、化学与热稳定性等等也是需要考虑的问题。此外，设计中可能还有非结构的问题。某些设计中需考虑的非结构的问题在多孔陶瓷材料中是具备的，包括可渗透性(开口气孔)、不可渗透性(闭口气孔)、高比表面积、低热导性、低介电常数、热和化学稳定性等。目前，多孔陶瓷并不如聚合物多孔材料那样十分普遍，但以上的讨论可以说明，多孔陶瓷材料可以在结构中得到应用。本章的一个目的是要说明，目前得到的多孔陶瓷材料的力学性能可以得到大幅度的改善。

9.4 多孔陶瓷力学行为的模型建立

• p. 472 •

将多孔陶瓷材料的力学行为进行数学分析并与它们的显微结构相联系无疑是十分有益的。这样的过程有利于预测材料性能，因而对设计过程有帮助，同时也有利于发现控制形变过程的关键性参数。这一点对于发展新材料和改善材料制造过程尤为重要。完成这一理论分析的主要科学方法一直是分析一个单一的孔单元(原文"cell"，为不与晶体中的单胞相混，故简单译成孔单元或气孔，下同，译者注)，并分析其形变行为。以蜂房为例，布满二维平面的孔单元可以是具中心对称的三角形、四方形或六角形(Gibson 和 Ashby，1988)。人造的蜂房利用这些形状，并可达到很高的精度，但天然的蜂房其均匀性较差，孔的形状和尺寸有一定的分布(Gibson 和 Ashby，1988)。人造蜂房的均匀性可被利用于详尽的理论分析并确定各种的形变机制(Gibson 和 Ashby，1988)，很多的机制已有了分析的表达方法，并在实践中得到验证(Gibson 和 Ashby，1988)。这里我们不去详细讨论蜂房的问题，主要是因为缺乏实验数据。可以预料此类材料是弹性-脆性的，并随温度的升高产生蠕变。本章在余下的篇幅内讨论陶瓷泡沫材料，方法是将理论分析结果与实验的数据相比较。

9.4.1 泡沫材料的结构

除峰房之外，尚有很多种有不同的可充满三维空间的孔单元结构形状，如三角、正方、六方棱柱体、正十二面体及正十四面体等。这些几何形式常被用作理想的结构孔单元。其它的几何形式，如四面体、二十面体、五棱十二面体等，研究发现这些几何必须形变后才能充满空间。理想的孔单元法的困难是，大多数的泡沫并非是由特种的孔经规则排列而成，即孔单元的结构和形状常有变化，又如孔单元面和棱的数目也总有变化和不同。然而，尚有拓扑规则控制着多孔固体间的相互连接关系。如可利用 Euler 规则将一孤立孔单元中的每面的平均棱数(n)与面的数目(f)用下式联系起来(Gibson 和 Ashby，1988)：

$$N = 6\left(1 - \frac{2}{f}\right) \tag{9-1}$$

这一关系指出了不管泡沫是什么形状，大多的泡沫的面具有五个棱。如对十二面体、正十四面体和二十面体，N 分别为 5.0，5.14 和 5.4。虽然泡沫状结构有如陶瓷和金属中的晶界，往往 $f\sim14$，$N=5.1$，但泡沫的拓扑结构还取决于泡沫的制备过程。例如在人造泡沫中，泡沫化过程中的体积膨胀常在一个方向进行，故泡沫常常在这一方向是拉长的。

这种泡沫形状的各向异性会导致材料力学行为的明显各向异性。本章中仅讨论各项同性的泡沫。Gibson 和 Ashby(1988)的分析表明，各向同性的泡沫的行为经改良可用于描述各向异性泡沫的结构与形状。

9.4.2 密度-显微结构关系

· p. 473 ·

泡沫的一个重要性质是它的相对密度，即泡沫的体密度(ρ)与组成泡沫的棱和面的固体物质的理论密度(ρ_t)之比。对多孔陶瓷。这一定义常会遇到麻烦，因为泡沫陶瓷中的棱和面并不常常是理论致密的。其实，正如下面可以看到的，许多的开口多孔陶瓷的棱是空心的，甚至固体部分在更细的层次上还包含有气孔。因此我们将定义一个泡沫的标化密度，即泡沫体密度与棱和面的密度之比(ρ_s)，即用于计算 ρ/ρ_s 时包括了棱与面中的气孔。在棱与面中含有气孔时，$\rho/\rho_t<\rho/\rho_s$。

在这一点上，值得强调有关显微结构的另一个问题。显微结构应从两个层次上考虑，首先指多孔结构本身，即孔的排列我们称之为介观结构(原文“macrostructue”，为避免与大尺度宏观结构相区别，故此)，更细的层次需考虑的是孔的棱和面的结构，我们称之为显微结构。

较低密度时($\rho/\rho_s<0.2$)，Gibson 和 Ashby(1988)已经指出泡沫陶瓷的标准化密度与介观结构的简单关系如下(分别针对开口和闭口泡沫)：

$$\frac{\rho}{\rho_s}=C_1\left(\frac{t}{L}\right)^2 \tag{9-2}$$

$$\frac{\rho}{\rho_s}=C_2\left(\frac{t}{L}\right) \tag{9-3}$$

式中，t 是棱和面的厚度，L 是棱长度，C_1 和 C_2 为数字常数(大约等于 1)。较高密度时，这些关系将变得复杂(Gibson 和 Ashby，1988)。同样地，固体相分布的方式也是重要的。例如，棱的节点处固相物质的聚集(开口气孔材料)和气孔面与棱的相对厚度(闭口气孔材料)，将影响以上的关系。

9.4.3 Gibson 和 Ashby 模型

Gibson 和 Ashby(1982)将复杂的泡沫介观结构简化成如图 9-6 的结构形式(对开口气孔材料)。由图可见，即使在单轴应力下孔单元的形变也会导致棱的弯曲。这样的孔单元是通过对蜂房和泡沫在弯曲时的直接观察而得到的。因此，假如对形变模式的认识是正确的，可以假定接下来的几何分析将得到对描述形变的关键参数正确的依赖关系，并且几何的影响可归并成一个单一的参数。从而孔单元至总体性能的放大过程可以以几何常数来表达，而且这些参数的大小可以通过比较实验结果和理论分析得到。通过简化几何结构，力学分析变得相对容易，对大多数的多孔材料的关键力学性质均可推导得到数学表达式。特别是对脆性泡沫材料，已推导得到弹性常数、拉伸和压缩强度、断裂韧性、

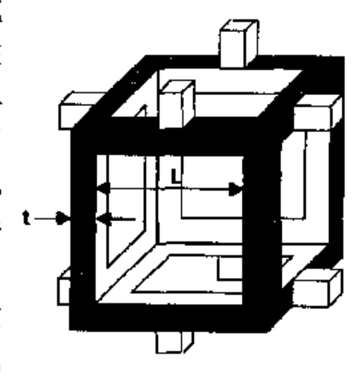


图 9-6 Gibson 和 Ashby 推导开口气孔材料力学性质用的孔单元结构

硬度和蠕变速率等(Gibson 和 Ashby,1988)。本章利用 Gibson 和 Ashby 模型和相应的理论关系式讨论陶瓷泡沫材料的实验结果。尤其是将重点放在理论的修正,以使更适用于脆性泡沫材料。

· p. 474 ·

9.5 介观和显微结构表征

由上节的讨论可知,仔细地表征多孔材料的介观结构和显微结构无疑是十分重要的。同样知道一些材料的制造工艺过程也是很有益处的。常用的一个开口气孔陶瓷的制备方法是对一个聚合物泡沫材料用陶瓷粉体悬浮体进行涂覆制得(如:Lange 和 Miller,1987)。这一方法基本上是复制了此聚合物的泡沫,得到一种相对特殊的介观结构,即其单元结构的棱是空心的(图 9-7)。聚合物通过高温过程被燃去,得到的这种棱中心的空洞代表了原有聚合物的形状和位置。在很多材料中,棱或面含有显微气孔。

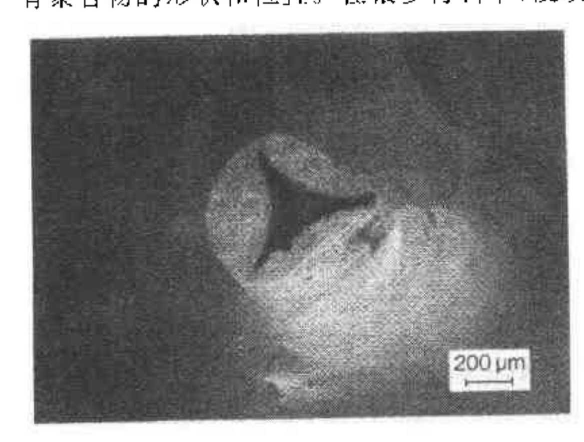


图 9-7 用聚合物泡沫涂覆-燃去法制备的开口气孔陶瓷中棱的断裂面,三角形孔洞为有机物燃去留下的

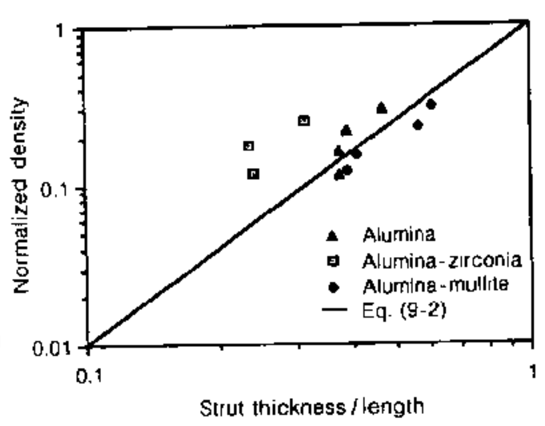


图 9-8 氧化铝材料中标化密度与棱的厚度/长度比的关系。实线代表方程(9-2)所预示的全开口气孔材料的斜率

· p. 475 ·

将理论模型应用到多孔材料的力学性质之前,有必要知道先前假定的密度与显微结构的关系[方程(9-2)和方程(9-3)]是否仍然适用。要保持这些简单的关系,重要的是要测定出材料的标化密度,即 ρ_s 的大小必须包括的棱内的气孔体积。这使得表征过程更为困难,但利用对孔尺寸和形状的光学测量和孔体积的压汞法测量以用于材料的表征(Brezny 和 Green,1989)。定量的光学显微测量可用于测定特定材料的 t 和 L 值。图 9-8 给出了三种市售氧化铝基的开口气孔陶瓷产品标化密度与 t/L 间的双对数关系,图中。实线为方程 9-2($C_1=1$)的预言值(Brezny 和 Green,1989)。很明显,只有一种材料,即氧化铝-莫来石复相材料的结果与方程符合较好。直接的视觉观察表明,其他两种材料密度增加实质是闭口孔的数量增加,因而得到部分闭口气孔的材料。图 9-9 是部分闭口气孔材料的介观结构。两种非理想材料的过陡的斜率可解释为是过多的材料被消耗于气孔面壁,而不是导致棱尺寸的增加(Brezny 和 Green,1989)。最近 Van Voorhees(1990)在气孔尺寸略小的多孔氧化铝材料中得到了相似的数据。他发现 t/L 对密度的幂函数(幂<2)依赖关系,并将此解

释为额外的材料备消耗于棱连接处的节点上。总之很清楚，固相材料在孔单元(面和节点)中的分布方式对密度-介观结构关系产生显著影响。

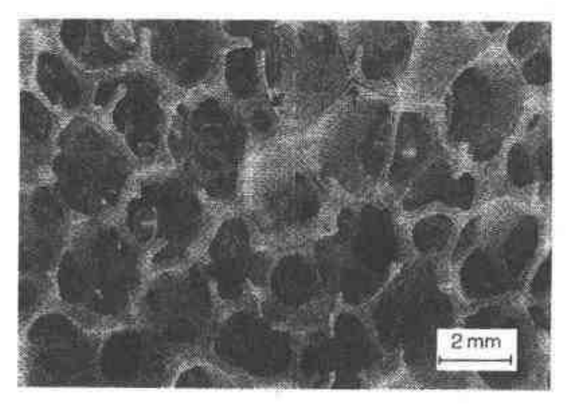


图 9-9 部分闭口气孔材料的介观结构，其中某些面被填充，箭头指向棱的长度方向开裂

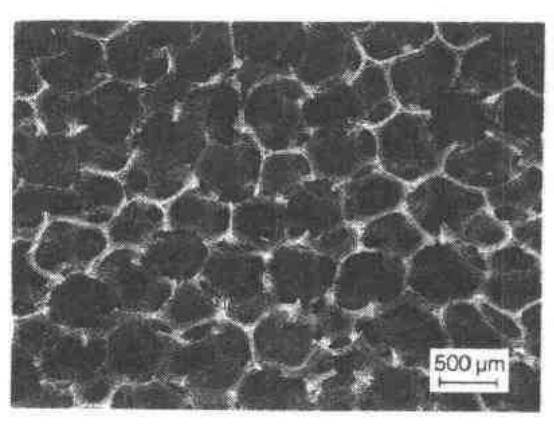


图 9-10 网状玻璃碳泡沫介观结构，在很大尺寸范围内完全为开口气孔

· p. 476 ·

本章余下内容中还会较详细提到另外两种材料，因为它们的制造方式与上面的不同，因而值得作简单的讨论。第一种是由有机高分子泡沫经热解制得的开口气孔的玻璃碳泡沫材料(Sherman 等，1991)，这种材料具有完全的开口结构，如图 9-10 所示。这种材料的密度-介观结构关系已经得到，符合方程(9-2)，$C_1=0.75$。这种玻璃碳泡沫材料被用作制造其它材料的基体，如通过化学蒸发过程将各种氧化物、硼化物、氮化物和碳化物沉积于碳泡沫结构上(Sherman 等，1991)。图 9-11 示出了开口气孔的 SiC 材料，碳芯被用作多孔材料的基体材料。

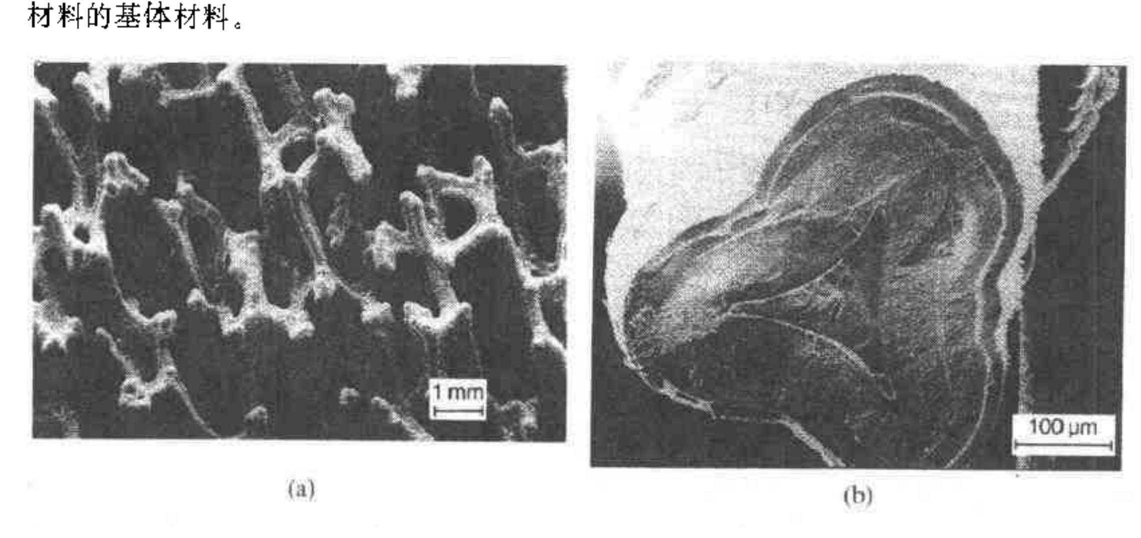


图 9-11 (a)用化学蒸发沉积法将 SiC 蒸发至网状玻璃碳泡沫制备得到的 SiC 泡沫介观结构；(b)单个棱的断裂面，中心为碳层，周围有数层的 SiC 沉积层

9.6 弹性行为

多孔陶瓷材料对应力的初始反应是线弹性的，对各向同性材料，需要两个参数描述线

弹性行为：杨氏模量和剪切模量。Lakes(1986,1991)认为多孔的固体可能不一定满足经典的弹性理论。这种非弹性行为有很多的表现(Lakes,1991)，但在这里多孔陶瓷材料将被看作是经典性的材料。开口气孔材料的孔单元棱的弯曲认为是主要(线弹性)的形变模式(Gibson 和 Ashby,1988)。

9.6.1 开口气孔陶瓷

利用标准杠杆原理，Gibson 和 Ashby(1982)定出了气孔单元中气泡棱(图 9-6)的偏折行为，并将施加的应力与作用于棱上的力相联系起来，得到

$$\frac{E}{E_s}=C_3\left(\frac{t}{L}\right)^4 \tag{9-4}$$

式中，E 和 E_s 为泡沫和棱的杨氏模量，C_3 是几何常量。代入式(9-2)并设 $C_1=1$，即可将模量与标化密度相联系，

$$\frac{E}{E_s}=C_3\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^2 \tag{9-5}$$

泡沫的剪切模量(G)的分析与此类似，Gibson 和 Ashby(1982)得到如下关系式：

$$\frac{G}{E_s}=C_4\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^2 \tag{9-6}$$

Gibson 和 Ashby(1982)考虑了对以上关系的各种修正，但发现效果不佳，于是他们建议方程(9-5)，(9-6)是有效的，至少是对整个密度范围的一级近似。比较上面两式与开口泡沫材料的实验结果，Gibson 和 Ashby(1988)得到的 $C_3\approx1$，$C_4=0.375$。正如已经指出的，泡沫材料常显示出各向异性，从而使得理论分析变得复杂。另外，某些泡沫材料具有不同寻常的弹性行为，如负的 Poisson 比(Lakes,1987,1991)。

9.6.1.1 密度的影响

· p. 477 ·

Hagiwara 和 Green 早期的对多孔的氧化铝泡沫测量的弹性常数测量(1987)表明方程(9-5)和(9-6)其指数值(2)符合得相当好，但几何常量(C_3 和 C_4)则小于 Gibson 和 Ashby(1988)的建议值。很明显，E_s 和 ρ_s 值大小的选择对这些常数的大小是至关重要的。Hagiwara 和 Green 意识到空心棱的存在对理论分析产生很大影响。根据杠杆原理，Hagiwara 和 Green(1987)指出如果考虑到模数相对于相对密度的变化，空心的棱事实上会使几何常数增加，即，空心的棱实际上比同样材料的实心材料刚性更好。这时由于(棱中)空洞显著降低了密度但并不明显影响棱的断裂强度的结果。为了保持方程(9-5)和(9-6)的简单的形式，参数 ρ/ρ_s 一定要解释为标化密度而不是相对密度(见 9.5 节)。

如上所述。E_s 的选择受到棱中空洞的影响，但这种影响并不像密度校正那么大。如能直接测定 E_s 值固然好，但目前我们尚未找到这样的实验技术，要估计 E_s 值的大小，很重要的一点是知道棱物质的含量。如图 9-8 所示，作者最近对氧化铝-莫来石(AM)开口气孔陶瓷进行了研究。材料中，棱壁内的气孔含量约为 25%，莫来石的体积分数是 0.28。致密的氧化铝/28%莫来石复相材料的杨氏模量根据两种物质各自的大小计算得到为 328GPa(氧化铝和莫来石的杨氏模量分别为 380GPa 和 225GPa，Kingery 等，1976；Wu，1990)。E_s 的大小必须考虑到其中的气孔率，并根据 Davidge(1979)的校正方法，估计得到 E_s 等于

190GPa。在 Hagiwara 和 Green(1987)早期工作中对 ρ_s 和 E_s 并未作如此仔细的估计，所以后来作者分析了更多的、新近得到的弹性常数值(Brezny，1990；Dam，1988；Orenstein，1990)。这些数据均从同一个制造商提供的同样孔单元尺寸的材料上得到。上面的 E_s 等于 190GPa 的数据被用于模数的标化(归一化，不计中心气孔的影响)，另外还利用了 Brenzy 和 Green(1989)的方法将相对密度转换成标化密度。图 9-12 示出了计算结果。可见，这些材料的模量计算结果有相当的分散性，这种分散性可认为是材料之间的差异。对数作图得到的直线斜率对杨氏和剪切模量分别为 1.9 和 2.2，与 Gibson 和 Ashby(1982)的估计值 2 相当接近。使用幂指数 2 对数据进行强行拟合得到的结果如图 9-12 所示，由此计算得到 C_3 和 C_4 分别为 0.42 和 0.17。这些数据与 Hagiwara(1986)及 Hagiwara 和 Green(1987)的对不同开口气孔氧化铝的初始估计值，即 0.363 和 0.142 相近。总之，对这些开口气孔陶瓷、C_3 和 C_4 的大小远小于 Gibson 和 Ashby(1988)的建议值。Zhang 和 Ashby(1989)最近利用正十四面体作为孔单元定义 Gibson-Ashby 模型，得到 C_3 和 C_4 大小分别为 0.5 和 0.17。这两个计算值与图 9-12 中开口气孔氧化铝材料的数据($C_3=0.42$，$C_4=0.17$)很接近。应该注意到，如上讨论的 AM(Alumina-millite)材料符合方程(9-2)(图 9-8)。具部分闭口气孔的多孔材料不能满足方程(9-5)和(9-6)，正如 Dam(1988)所证实的那样。

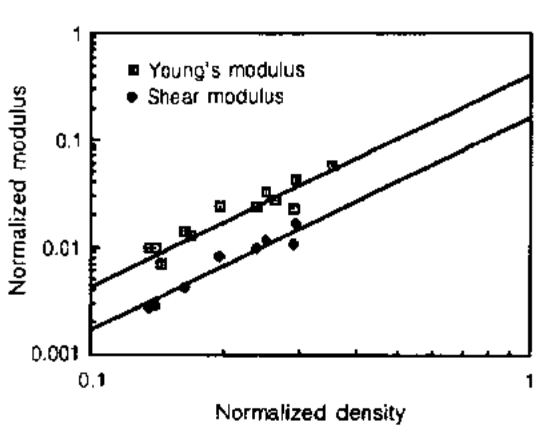


图 9-12 多孔氧化铝的相对杨氏模量和剪切模量与标化密度的关系，数据与方程(9-5)、(9-6)符合得很好

· p. 478 ·

9.6.1.2 孔径的影响

根据方程(9-5)和(9-6)，弹性模量与孔单元尺寸似没有关系。如上讨论的 AM 材料则可能有尺寸效应。如图 9-13 示出三种不同的孔单元尺寸的杨氏模量(Dam，1988)。介观结构的观测表明，具最小孔单元尺寸的材料包含有棱长度方向的裂纹，如图 9-14 所示。很明显，这将导致 E_s 的下降。为进一步了解这一尺寸效应，对玻璃碳开口气孔泡沫材料作了弹性常数的测量(Brenzy 和 Green，1990a)。这些材料的棱是实心的，而且没有部分的闭口气孔或棱内的裂纹。结果如图 9-15 所示，可见孔单元尺寸的影响并不明显。碳泡沫材料的另一个有意思的特点是材料的分散性较小，特别是与开口氧化铝材料相比时更为明显。图 9-15 中的数据是在每一种孔单元尺寸的材料均测定了 20 个样品的条件下获

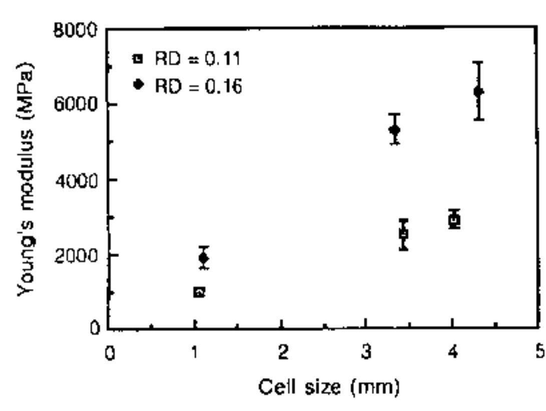
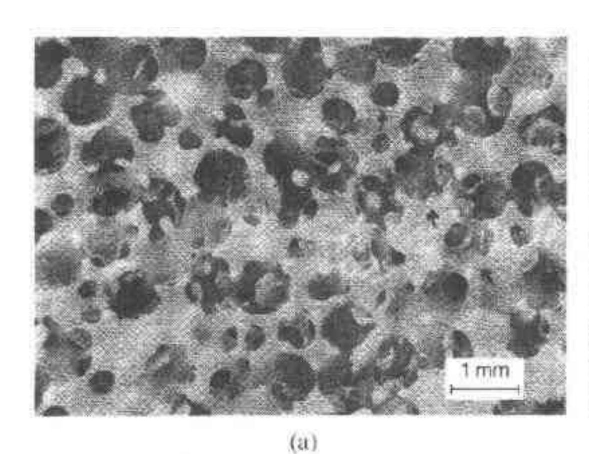
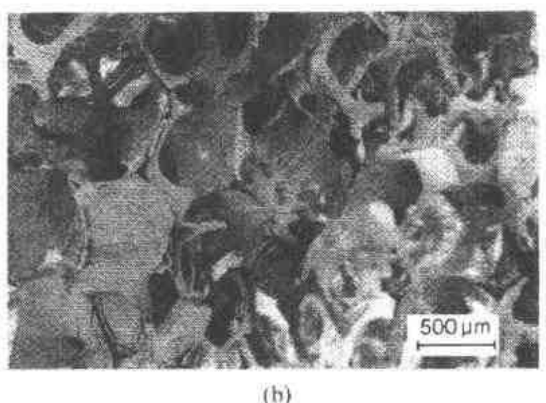


图 9-13 两组相对密度的氧化铝-莫来石材料杨氏模量随气孔尺寸而增加



(a)



(b)

图 9-14 细小气孔氧化铝-莫来石泡沫显微结构。(a)棱长度方向开裂增加(箭头所指);(b)此类材料主要通过棱劈裂而断裂

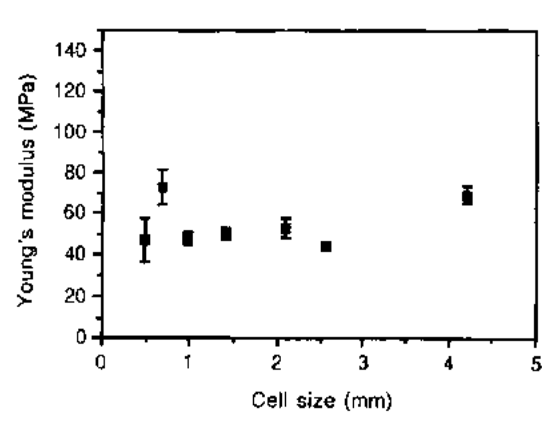


图 9-15 RVC 材料杨氏模量对气孔单元尺寸的依赖性与方程(9-5)一致

得的。点与点之间的变化反应出 E_s 的变化(Brenzy 和 Green,1990a)

• p. 479 •

9.6.2 闭口气孔陶瓷

认识到无论在张应力还是压应力负载条件下孔单元的面均受到张应力的作用,Gibson 和 Ashby(1988)推导出闭口气孔材料弹性常数的解析方程。他们的另一个结果是发现孔单元内部的液体或气体总是受到压应力的作用,这在某些场合下是重要的。不计这种作用,他们的分析给出

$$\frac{E}{E_s} = C_3\phi^2\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^2 + C'_3(1-\phi)\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right) \tag{9-7}$$

和

$$\frac{G}{E_s} = C_4\phi^2\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^2 + C'_4(1-\phi)\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right) \tag{9-8}$$

式中,C'_3 和 C'_4 是几何常量,ϕ 是气孔(即孔单元)棱所占有的固相体积含量。Gibson 和 Ashby(1988)建议 $C_3=C'_3=1$,$C_4=C'_4=0.375$。方程显示,ϕ 值由 0 变成 1 时,即面的厚度变薄时,密度指数从 1 变成 2。边界条件 $\phi=1$ 时,得到的是适用于开口气孔材料的方程,即方程(9-5)和方程(9-6)。方程(9-7)、(9-8)表明,ϕ 值越小时、一定密度时模数越大,也就是说,孔单元的面可有效地增加泡沫材料的刚性。与先前的数据相比较,Gibson 和 Ashby(1988)建议对大多数闭口气孔材料,ϕ 值的范围可能在 0.6 到 0.8。这样的数值条件下,孔单元的棱的弯曲不再是材料形变的主要机制,因为这种形变受到与其相连的面的制约。

• p. 480 •

闭口气孔泡沫材料的弹性行为数据相当少。Zwissler 和 Adams(1983)以及 Morgen(1981)研究了泡沫玻璃,得到的杨氏模量的数据示于图 9-16。图中数据显示出与开口气

孔材料相比材料对相对密度的依赖幂指数较小，而 E/E_s 值则要大得多(参见图 9-12)。这意味着闭口气孔的多晶多孔陶瓷材料的弹性常数为致密材料的模量的 1/10 到 1/50，这使得他们的比刚性值的大小对材料的结构应用来讲是十分有吸引力的。

Ashkin 等(1990)将由凝胶制备得到的多孔氧化硅与方程(9-4)进行了比较，发现密度的依赖指数>2，与在 9.6.1.1 节中讨论的开口气孔氧化铝泡沫材料相似，几何常数<1。同样，在研究烧结空心玻璃球的力学行为时(Green 和 Hoagland，1985)，也发现相对于 Gibson 和 Ashby 预计的偏差。Green 和 Hoagland(1985)认为，弹性常数对于在烧结初始阶段烧结的接触面积十分敏感，并发现这可以解释材料的高密度指数。所以，虽然方程(9-4)给出了对如烧结凝胶等高气孔率体系合理的近似，但对某些接近于粉体状的、颗粒间接触很少或甚至没有接触的材料可存在偏差。

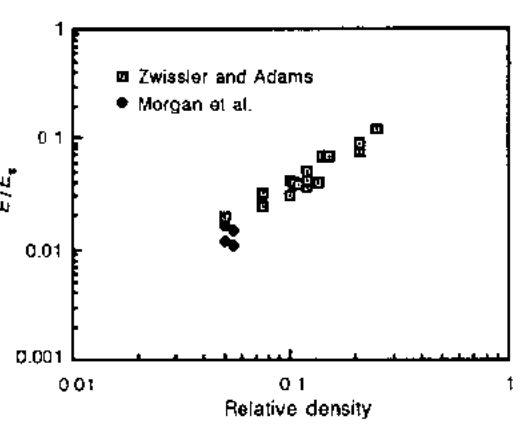


图 9-16 闭口气孔玻璃泡沫材料相对杨氏模量[Zwissler 和 Adams(1983)，Morgan 等(1981)]

9.7 断裂韧性

高温使用的陶瓷材料在低于 1000℃时是弹-脆性的。该温度范围内陶瓷的初始拉伸响应是线弹性的，直至最大应力，裂纹快速扩展。这种力学响应的材料，其强度取决于材料的韧性和缺陷的临界尺寸。对某些多孔材料，有人建议用累积破坏机制描述其破坏行为更为合适(Meiser 和 Tressler，1981)。本章中我们至少对于拉应力条件下使用断裂韧性规则，因为这适合于我们观察到的开口气孔陶瓷的力学响应行为。

9.7.1 理论分析方法

Maiti 等人(1984a)使用两种分析方法讨论了脆性泡沫材料的断裂韧性。这两种分析方法均以 Gibson 和 Ashby(1982)所考虑的孔单元为基础。第一种方法根据线弹性断裂力学的观点得到，而这二种方法则是一种简单的能量平衡法。

断裂力学方法一开始将泡沫材料看作是线弹性的连续体，关键是定出作用于裂纹尖端力的大小。介观结构不均匀性的影响通过考虑这种力对于孔单元列阵的作用得以引入。当裂纹尖端的力矩超过其断裂力矩 $M=\sigma_{fs}t^3/6$(这里 σ_{fs} 为棱的强度)时，裂纹即可扩展。分析表明断裂韧性与棱的强度，孔单元尺寸(L)和相对密度的关系如下：

$$K_{IC}=C_5\sigma_{fs}\sqrt{\pi L}\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{3/2} \tag{9-9}$$

· p. 481 ·

对大多数材料，几何常数 C_5 的经验值为 0.65(Maiti，1984a)，但这一值的大小对设定的 σ_{fs} 的大小十分敏感。而且，σ_{fs} 与孔单元尺寸和密度有关，这又会影响到密度指数。对各向同性的泡沫，将一个正十四面体作为孔单元时，这个几何常数为 0.18(Zhang，1989)。Huang 和

Gibson(1990)认为方程(9-9)仅对裂纹长度超过孔单元尺寸(比值达 10 倍)时才适用。这一论断得到了对蜂房的有限元计算和对脆性泡沫的实验数据的支持。方程(9-9)预示,其它参数不变时,断裂韧性与孔单元尺寸的平方根成正比,这意味着大孔单元的泡沫应有高的韧性。由于当减小孔单元尺寸时材料往往会得到较高的强度,这一预言常并不能成立。如人们常常发现,陶瓷纤维材料当其直径减小时强度可接近于其理论的解理强度。开口气孔的陶瓷中人们也常常发现虽孔单元尺寸减小时棱的强度会提高。Huang 和 Gibson (1990)最近认为,断裂韧性对孔单元的依赖关系取决于棱强度的分布。对棱强度分布服从 Weibull 分布(指体积缺陷)的材料,当 Weibull 模数大于或小于 6 时,韧性将随孔单元尺寸提高或减小。

能量平衡法是将孔单元的断裂等同于棱的断裂来计算多孔材料的断裂韧性的(Maiti 等,1984a)。开口气孔材料中,裂纹每前进一个孔单元面积,平均可使等同于一个棱的面相面积断裂,于是

$$G_c L^2 = G_{cs} t^2 \tag{9-10}$$

式中,G_c 和 G_{cs}为多孔材料和固体(棱)的临界应变能释放速率。根据与断裂韧性的关系,$K_{lc}=(EG_c)^{1/2}$和 $K_{lcs}=(E_s G_{cs})^{1/2}$,

$$K_{IC} = C'_5 K_{ICS}\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{3/2} \tag{9-11}$$

下标(s)指组成棱的固相物质的性质。上述关系中不存在与孔单元尺寸的关系,但指出与固相物质的韧性的关系。比较上述两关系式,没有理由认为 K_{lcs}应该与 $\sigma_{fs}L^{1/2}$成正比。

最初通过考虑平板的形变将开口气孔的理论直接应用到闭口气孔材料。两种分析方法中唯一变化的是对相对密度的平方根依赖关系(Maiti 等,1984a)。作者建议闭口气孔泡沫材料的孔单元的面通常是非常薄的。所以他们认为闭口气孔材料应遵守(对于相对密度)的 1.5 次方的依赖关系。最新的分析对闭口气孔材料的断裂韧性分析方法作了改进,即根据分布于面内固相材料含量考虑了孔单元的面对于断裂韧性的贡献(Gibson 和 Ashby,1988)。分析结果如下:

$$K_{lc} = C''_5 K_{ICS}\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{3/2}\phi(1+1.6\phi)^{1/2} \tag{9-12}$$

虽然两种分析方法[方程(9-9)和方程(9-11)]给出了对开口气孔材料相似的关系式,但两者对于棱的性质的依赖关系明显不同,并足以影响人们对材料改进的思路。方程 9-9 表明,要是多孔材料的性能达到最佳,应该使用孔单元尺寸大,棱强度高的材料。这可以通过改进材料工艺,剔除显微缺陷,如棱内的气孔,裂纹和夹杂物等使 σ_{fs}提高得以实现。一定的临界缺陷尺寸时,提高棱的固相材料的韧性同样可以提高 σ_{fs}。另一方面,方程(9-11)和(9-12)表明,缺陷和孔单元尺寸并不重要。要获得高的韧性,必须着重于用高断裂韧性的固体制造泡沫材料。换句话说,必须用与致密材料相同的方法在断裂过程中引进如裂纹偏转,桥联和屏蔽机制使棱的断裂韧性得以提高。因此,除了方程的形式有所不同之外,两种分析方法给出了完全不同的材料性能优化设计的路线。正如下面(见 9.7.3.2 节)指出的,方程(9-9),而不是方程(9-11)正确地描写了脆性开口气孔材料的韧性。应该指出的是,这些理论分析往往将棱的强度看成是一个固定值,但本工作表明,这一强度值是高度可变的。棱强度的分散将对多孔固体的断裂行为产生严重的影响,但这一点并没有得到充分的

分析和了解。

• p. 482 •

9.7.2 开口气孔多孔陶瓷实验结果

Gibson 和 Ashby(1988)给出的表达式表明，多孔的固体体材料的力学行为决定于单独的棱的强度。实验数据的分析中，这一数值一直认为是恒定的并等于组成棱的固相材料的强度。这一恒定 σ_{fs}的假定对于缺陷敏感的陶瓷材料可能是无效的，因为发现一定尺寸的缺陷的几率取决于被测试样的大小。随着多孔固体中的相对密度或孔单元尺寸的减小，棱体积和棱面积减小，从而影响棱强度。而且，有很多种的显微缺陷可以影响到棱强度，如气孔，夹杂物和裂纹等，如这些缺陷性质发生变化，σ_{fs}同样会变化。事实上，即使是致密材料，强度也高度依赖于制备工艺过程，即使是对于相同的工艺过程，强度也相当分散。因此，要正确地评价所提出的理论分析，重要的是找到测量 σ_{fs}大小的方法。

9.7.2.1 棱强度的测定

Brenzy 等(1989)用一种简单的方法测定了几种多孔材料的棱强度。这一方法包括将一细钢丝栓于棱下，再连接于拉载荷上。使用每一根棱弯曲断裂的负荷来估计棱强度。分析中棱被看作是中心点受力作用的刚性梁。这种方法对具有较大的孔单元(>1mm)的材料比较适用，孔单元尺寸减小时则变得不再适用。这一方法被 Brenzy 等(1989)用于氧化铝基材料的分析中。这种材料是通过在有机高分子泡沫基体上涂覆所需材料而制得的，所以其孔单元尺寸较大(2mm)。

• p. 483 •

两种氧化铝基的开口气孔陶瓷材料棱强度与密度的关系如图 9-17 所示。误差条表示所测得的强度范围。由上述结果可以得到以下几点结论。首先是棱强度与相对密度无关。这与材料的工艺特点有关。相对密度增加时棱体积并没有如方程(9-2)预言的那样随之变化，实际上较高密度时，材料消耗于填充孔单元和消耗于孔单元面上(见 9.5 节)。还测定了具有相同相对密度但孔单元尺寸较小的材料。这些材料具有高得多的棱强度(Brenzy 等，1989)。一定的密度时，棱强度最大和最小值间的变化范围达一个数量级。如此大的分散与棱内的显微缺陷的大的分散有关。断裂面的显微观测表明断裂源是多种多样的，包括棱内固体部分中的气孔和夹杂，以及在氧化铝泥浆干燥过程中和聚合物燃去过程中引入的裂纹(图 9-18)。长度方向上的裂纹与先前讨论的相似[见 9.6.1.2 节，图 9-14(a)]。最后，棱强度数据表明，两种材料之间的平均强度也有很大的差异。这一差异的解释是(Brezny 等，1989)，氧化铝-氧化锆材料的棱内存在大量的裂纹，而氧化铝棱具有较高的烧结密度(95%)。这些结构意味着，如果改善工艺过程，提高棱

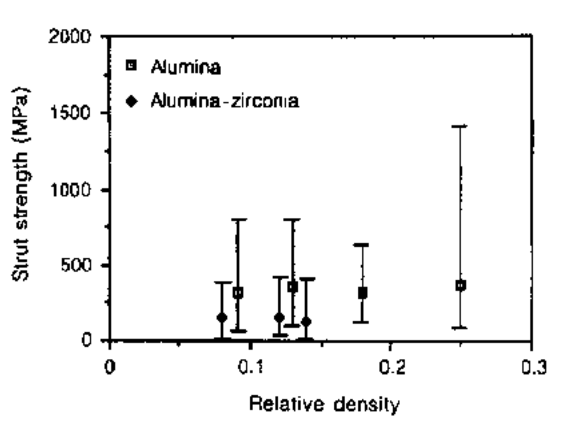
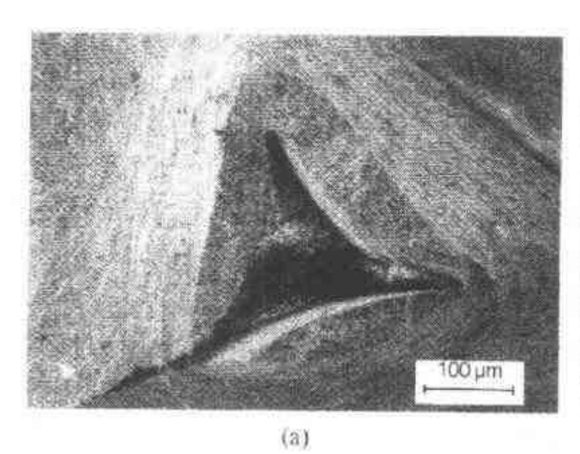
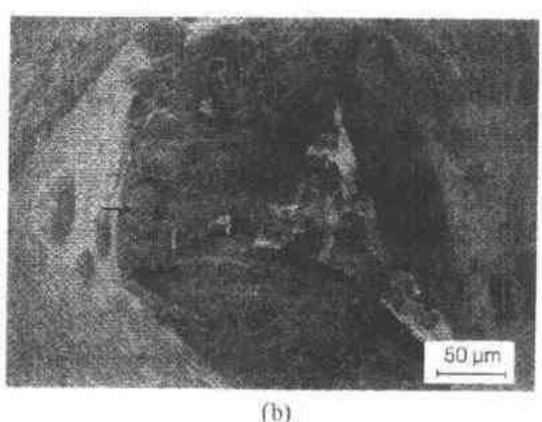


图 9-17 两种氧化铝材料的棱强度与密度关系，图中给出数据范围和平均值



(a)



(b)

图 9-18 氧化铝材料中棱的断裂面，(a)Al_2O_3-ZrO_2 材料中侧向裂纹和尖角；(b)Al_2O_3 材料中断裂的棱，显示三角形气孔尖角处的薄壁和棱内夹杂(Brenzy 等，1988)

密度、减小裂纹尺寸，棱强度可以得到明显提高。表 9-4 比较了几种不同材料通过直接力学性能测定计算得到的强度值。对这些材料，致密的棱材料的断裂韧性值可能在同一数量级，但实际的数值显示出相对大的分散范围。某些材料中某些棱强度可达 1GPa 以上，表明平均强度和标准偏差有很大的改善余地。

表 9-4 直接法测得的多孔陶瓷棱强度

材　料	相对密度	气孔尺寸(mm)	棱强度(MPa)	
			平均值	标准偏差
$Al_2O_3^a$	0.13	1.6	315	148
$Al_2O_3-ZrO_2^a$	0.12	2.3	122	74
$Al_2O_3-Al_6Si_2O_{13}^b$	0.13	4.0	75	26
SiC^c	0.12	3.8	453	184

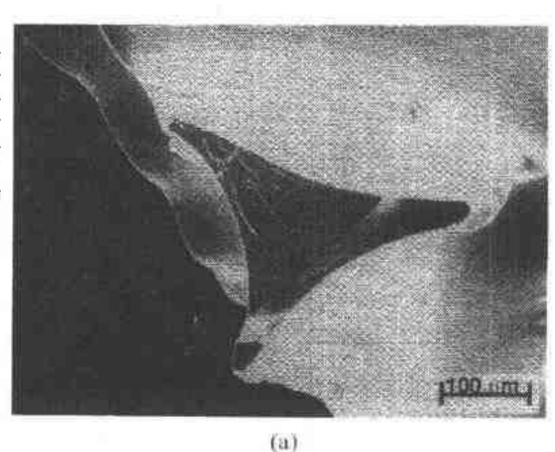
[a] Brezny 等(1989)；[b] Brezny 和 Green (1989)；[c] Price (1990)。

· p.481 ·

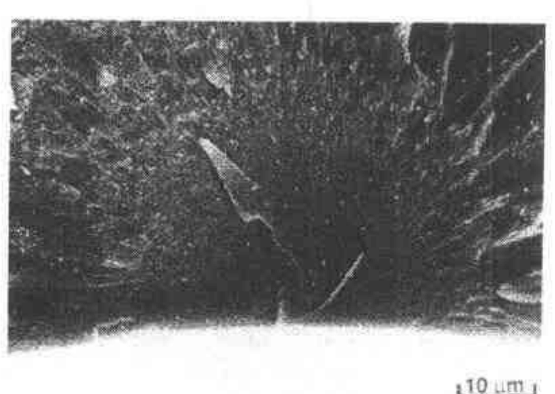
以上讨论的直接测定法限于大孔单元尺寸的和棱结构经得起钢丝载荷的材料。此外，发现低硬度的棱易被钢丝破坏。Brenzy 和 Green(1990a，1991)介绍了其它几种棱强度的估计方法。其中之一包括使用分析方程，这一方程被证明对某一力学性质和特殊材料才是可行的，其中的力学性能中最具吸引力的是多孔泡沫体材料的单轴压缩强度。理论分析表明，材料的破碎强度仅取决于几何常数、相对密度和棱强度。通过变换泡沫破碎强度方程〔方程(9-19)〕可以计算棱强度。这一方法的精度取决于是否能确定几何常数 C_7 的大小。在 Maiti(1984a)的早期分析中通过适当的数据拟合得到 $C_7=0.65$，Zhang 和 Ashby (1989)给出正十四面体孔单元的各向同性泡沫材料的这一常数为 0.16。因此对特定的材料有必要通过棱强度的独立测量对该常数进行校正。对玻璃质开口气孔碳泡沫的实验数据拟合结果(Brenzy 和 Green，1990a)建议 $C_7=0.11$。氧化铝-莫来石开口气孔泡沫的值与此接近(0.14)。开口气孔陶瓷非理想的显微结构，如存在闭口气孔、棱开裂等，使用该方法时会使棱强度的估计复杂化，因为这些因素会使密度依赖指数偏离理论预期。在某些开口气孔陶瓷中的抗压强度也可观测到此类偏差(见 9.2.2 节)。

· p. 485 ·

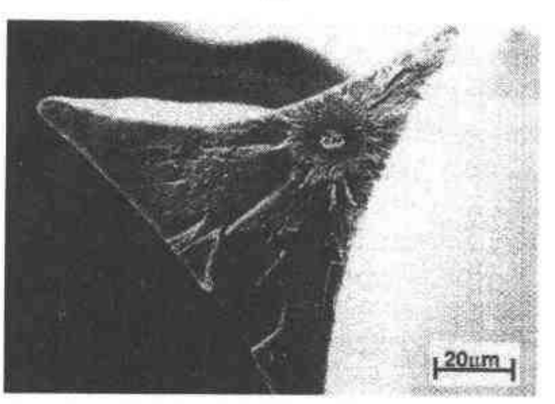
由于玻璃质开口气孔碳泡沫材料的棱硬度过低，棱强度无法用上面提到的力学法直接测定。此外，由于没有已知的几何常数，棱强度也无法用压缩强度估算，所以需要一种另外的方法估计棱强度。有人使用棱断裂面的断口分析这样一种间接的方法(Brenzy 和 Green，1990a，1991)。当裂纹扩展通过一开口气孔材料时，裂纹是通过使棱逐根断裂而扩展的。这使得每一根棱都有各自的起始于断裂源的放射状断裂特征图案(图 9-19)。这些图案即镜面(缺陷周围的平整区)、过渡区(镜面附近略有凹凸的区域)和粗糙区(部分裂纹源于起始断裂面的不平整区域)。粗糙区之外，整个裂纹面偏离断裂源平面，被称作介观的裂纹分裂(Branching)。有报道说，一定材料的不同区域的分界面的位置(即镜面-过渡区和过渡区-粗糙面界面)可以用来估计单一的棱的断裂应力(Mecholsky 等，1976)。所以对开口气孔材料，可以利用这些断裂面特征估计棱强度。设测得镜面-过渡区和过渡区-粗糙面界面自断裂源的半径(r_i)，通过下面的关系可得到两个断裂应力的估计值：$\sigma_{fs}=A_i/r_i^{1/2}$，这里 A_i 是镜面和分裂常数(Mecholsky 等，1976)。在临界裂纹尺寸(c)可从断裂面观察得到的条件下，假如棱材料的断裂韧性已知，因为 $\sigma_{fs}=K_{Ics}/Yc^{1/2}$，故可以得到棱的断裂应力的第三个估计方法。一定的断裂形式和加载方式时几何常数 Y 应该已知。可能的条件下，对上述三种估计方法得到的值进行比较，有利于得到较为可靠的断裂应力的估计值。尽管玻璃质碳中的引起断裂的夹杂和气孔常容易被发现，然而要知道作为断裂源的缺陷周围的缺陷，及所有的其它缺陷是否与灾难性的瞬间断裂有关，却是十分困难的。这一不确定性使得适合的 Y 值的选择变得困难，因为缺陷准确的几何特性无法知晓。一般来讲，粗糙面的边界易于鉴别，在许多的断裂面上可以分辨，所以据此可以得到最佳的相关棱的断裂应力的估计。



(a)



(b)



(c)

图 9-19 (a)RVC 材料中单个棱的断裂面，显示出棱的三角形状和断裂特征，(b)棱角处典型的断裂源并清楚伴有镜面、过渡区和粗糙区，(c)源于体积缺陷的断裂

· p. 486 ·

对开口气孔碳断裂面的观察证明了这样一个基本的观点,即棱的弯曲是形变的一个基本类型。由于棱表面的应力最大,所以断裂常起始于近表面处。偶尔也可发现断裂起始于棱中心并伴有圆形的镜面存在,在表面的棱在一定的取向条件下会存在相当大的轴向张应力。表 9-5 给出了玻璃碳泡沫的棱强度随孔单元尺寸的变化。对这种材料,棱强度随孔单元尺寸的下降而增加,孔单元尺寸较小时,棱强度超过 1GPa 是常见的。这些数据表明,对某种开口气孔的泡沫材料将棱强度看作是一恒定值是危险的。Huang 和 Gibson (1990)最近对玻璃碳泡沫材料的研究得到相似的棱强度与孔单元尺寸的关系,但他们得到的棱强度值大大低于表 9-5 中的值。这主要是由于他们利用方程(9-9),并认为用 $C_5=0.65$ 进行计算,而不是用某种独立的方法估算棱强度的缘故。

表 9-5 根据断裂面分析得到的棱强度的估计值

孔尺寸 (mm)	棱表面积 (mm^2)	棱体积 (mm^3)	棱强度 (MPa)		
			缺陷尺寸	镜面半径	粗糙面半径
4.19	1.38	0.07222	627	420	592
2.55	0.62	0.02365	770	573	674
2.10	0.36	0.00978	882	543	792
1.41	0.25	0.00607	897	710	871
0.98	0.10	0.00149	1166	870	1224
0.68	0.05	0.00064	1436	872	1222
0.49	0.03	0.00027	1105	934	1277

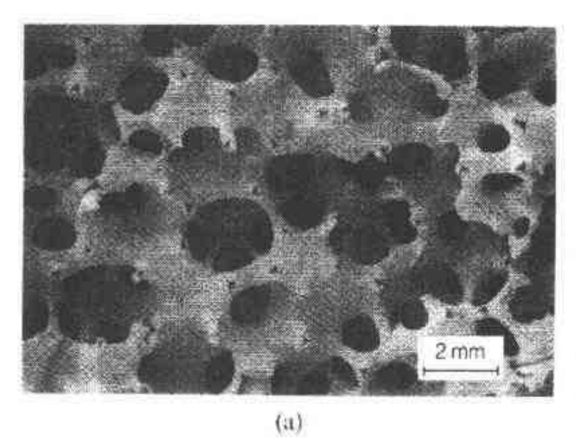
9.7.2.2 密度的影响

多孔陶瓷密度对韧性的影响的研究集中于用有机基体制备的开口材料上,这种材料是将陶瓷浆料涂覆于有机高分子基体,即对高分子材料进行结构上的复制而制备得到。主要研究了三种氧化铝基材料:纯氧化铝(HPA),氧化铝-莫来石(AM)和氧化铝-氧化锆(AZ)。这些材料的显微和介观特性前面已有论述(见 9-5 节及 Brenzy 和 Green,1989; Brenzy 等,1989)。研究结果是,AM 材料的介观结构与 Gibson-Ashby 模型符合最好。其它两种材料含有实心孔单元(孔被填满)及闭口气孔,从而导致结构偏离真正的开口气孔结构。

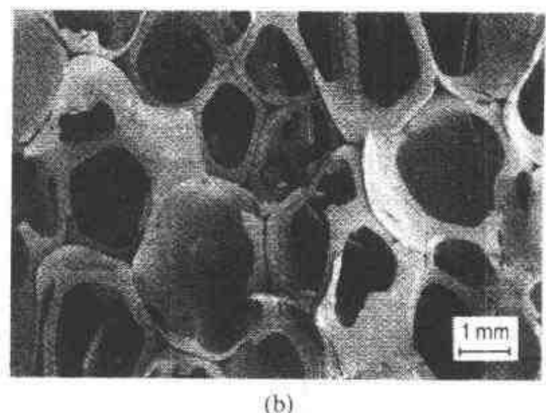
• p. 487 •

韧性特征在分析之前,有必要简单讨论一下这些材料的断裂过程。裂纹在开口气孔材料中是通过使棱逐个断裂而渐次从一个孔单元向下一个孔单元扩展的。在 AM 材料中观察到了这种断裂方式[图 9-20(a)]。AZ 材料的一个显著特性是其裂纹的传递是通过在长度方向上劈裂棱而实现的,主裂纹将在长度方向上原已存在的裂纹连接起来(图 9-20)。在这一断裂过程中,裂纹一直在固相中扩展传递,遇到孔单元的边缘再转向。这种断裂方式完全不同于 AM 材料中的那种逐个分离的、渐次式的断裂方式。在 Maiti 等人(1984a)研究中,只假定了横切式的断裂方式而未考虑劈裂式的方式。在 HPA 材料中的较低密度时气孔是以开口为主,高密度时局部完全致密,孔单元被完全填充。裂纹扩展时与这些致密区相互作用,并为避开这些致密区而常常偏离原来的扩展方向。如当切口前端正好位于致密区,就需要较高的临界应力集中因子才能使裂纹向前扩展(Brenzy 和 Green,1989)。

用单边切口梁(SENB)三点弯曲法测定了三种开口气孔陶瓷的断裂韧性与密度的关



(a)



(b)

图 9-20 开口气孔氧化铝中两种典型的断裂形式的断裂面。(a)AM 材料中横向穿透型断裂，棱中存在大量的三角形孔洞；(b)AZ 材料中以棱长度方向的劈裂为特征的纵向断裂

系(Brenzy 和 Green，1989)，得到的结果可以简单地画出曲线，但这一曲线未考虑棱强度和显微结构随密度的变化(Brenzy 和 Green，1989)。前面讨论过，由于介观结构的不均匀性，并非所有的开口气孔材料都符合方程(9-2)的密度关系。但是，这并不意味着这些材料的破坏机制有什么不同，因为这一关系是从介观的孔单元的断裂机制推导得到的。如果棱弯曲是断裂的形式，合并方程(9-2)和(9-9)，断裂韧性与$(t/L)^3$成正比。这样，在每一密度点的韧性值即可以强度和孔单元尺寸进行指标化，指标化的结果示于图 9-21。这一结果与密度和棱几何特性的关系无关〔方程(9-2)〕，并且是破坏模型的更精确的验证。AM 材料的数据其斜率为 3，与模型的预计值符合得最好。其他两种材料的断裂韧性在棱的几何尺寸变化很小或几乎无变化时即有很大的变化。这种韧性值的增加可找到其他的原因，如 AZ 材料中的长度方向的劈裂式的断裂过程，以及 AZ 和 HPA 材料中闭合面和致密区的普遍存在(Brenzy 和 Green，1989)。

• p. 488 •

从理论模型角度讲，AM 材料最能代表开口气孔陶瓷材料。这一材料的数据经棱强度和孔单元尺寸的指标化后，示于图 9-22。理论模型假定棱是实心的，但正如前面讨论的，

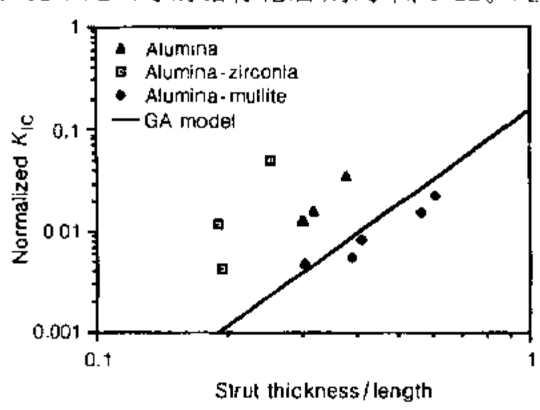


图 9 21 开口气孔氧化铝材料指标化断裂韧性 $K_{IC}/\sigma_{fs}(\pi L)^{1/2}$与棱尺寸比值的关系及 G-A 模型的理论直线

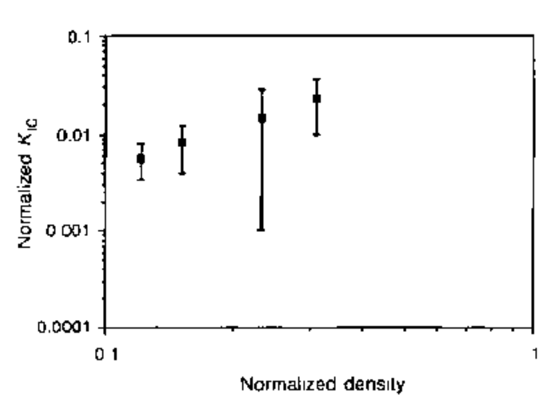


图 9-22 AM 材料指标化断裂韧性 $K_{IC}/\sigma_{fs}(\pi L)^{1/2}$与标化密度关系，数据与 G-A 模型吻合很好

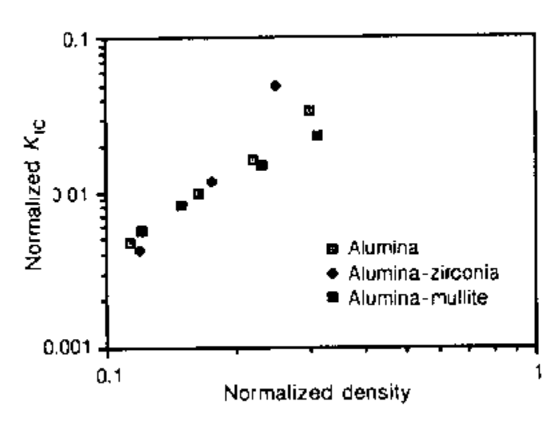


图 9-23　所有三种开口气孔氧化铝材料的标化断裂韧性与标化密度关系

在这种涂覆得到的材料的棱中含有三角状孔洞，以及在棱壁内含有细小气孔(图 9-18)。相对密度可经指标化计入棱内的气孔含量，这一指标化密度即标化密度。图 9-22 中的数据对于标化密度的斜率(1.46)值与 Gibson-Ashby 模型的预测值(1.5)符合得十分好[方程(9-9)，(9-11)]。

上述研究中的三种材料(Brenzy 和 Green，1989)棱强度不同，这将直接影响泡沫体材料断裂韧性的大小。根据方程(9-9)以 $\sigma_{fs}L^{1/2}$对韧性值进行指标化可得到比较合理的、单一直线的拟合(图 9-23)。这表明，尽管两种材料的密度-显微结构关系有所偏离，但仍可由方程(9-9)较为合理地、至少是一级近似地预言断裂韧性行为。较高密度时数据的分散，正如前面(见 9.5 节，图 9-8)讨论的，可能是由于两种材料的显微结构明显偏离理想开口气孔结构的缘故。

• p. 489 •

9.7.2.3　孔径的影响

已提出的脆性多孔材料的断裂韧性的理论关系之一是预言了对孔单元尺寸的依赖关系[方程(9-9)]，但直到最近才对断裂韧性与孔单元尺寸的关系作认真的评价。Brenzy 和 Green(1990a)研究了数种材料孔单元尺寸对断裂韧性的贡献，以充分理解这一重要参数的影响。另外，也希望对 9.7.1 节[方程(9-9)和(9-11)]讨论的两种断裂韧性方法作出评价。

在固定密度和三个不同的孔单元尺寸(0.3～3.5mm，Brenzy 和 Green，1990a)的氧化铝基材料(AM 和 AZ)进行了测试，结果如图 9-24 所示。孔单元尺寸增加 4 倍，AM 材料的韧性增加近一个数量级。这一行为在两组不同密度的试样中观察得到，并与 Dam

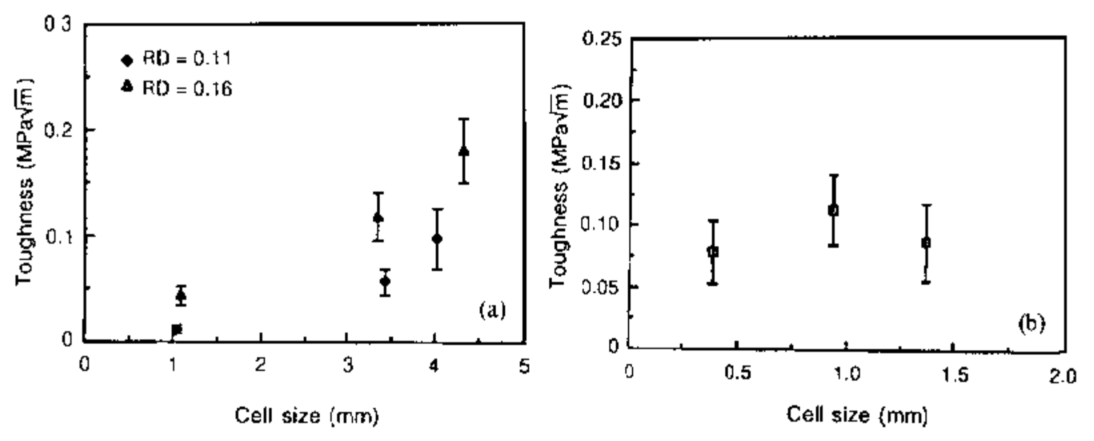


图 9-24　(a)多孔氧化铝-莫来石材料由于棱显微结构的变化断裂韧性随孔尺寸增加而增加；(b)氧化铝-氧化锆材料在所有孔尺寸范围均由棱劈裂导致断裂，韧性与孔尺寸无关

(1988)在同一组样品上(见 9.6.1,9.9.2.2 节及图 9-13,9-38)测得的弹性模量和破碎强度一致。这一行为根据在最小孔单元材料中观察到的棱裂纹得到解释(图 9-14a)。同时也还观察到孔单元小的材料的破坏始于棱的长度方向,即始于棱的劈裂[图 9-14(b)],而具有大孔单元的材料的破坏方式主要是棱的横切断裂。需要指出的是,开口气孔的 AM 材料的韧性数据值无法用方程(9-11)解释,因为其固相材料的韧性并不随孔单元尺寸的变化而发生明显变化。但根据方程(9-9),其数据可以根据棱强度随孔单元尺寸的变化而得以解释。相反,AZ 材料的断裂韧性不随孔单元尺寸的变化而明显变化[图 9-24(b)],因为该材料在所有的孔单元尺寸时均出现棱内的裂纹。

• p. 490 •

氧化铝材料中的韧性随孔单元尺寸的变化并不具有决定性意义,因为其显微结构随孔单元尺寸的变化使得数据的解释复杂化,所以 Brenzy 和 Green(1990a)在开口气孔的玻璃碳材料(RVC),相对密度 0.035,7 种孔单元尺寸在 0.43—4.5mm 之间,进行了韧性的测定。选择这种材料是由于该材料在所有孔单元尺寸范围内均为开口气孔结构,棱是全固相的。测得的韧性值与孔单元尺寸无关(图 9-25),明显与断裂能量法一致[方程(9-11)],但这并不排除棱强度随孔单元尺寸减小而增加的可能性,从而使由方程(9-9)给出的韧性也与孔单元尺寸无关。这样,测定玻璃碳泡沫材料的棱强度又变得十分关键。这一测定利用定量断裂面金相法完成。用扫描电镜观察玻璃碳泡沫材料棱的断裂面以估计每根棱的断裂强度。金相法估计的结果示于表 9-5。大多数情况下,9.7.2.1 节介绍的棱强度的三个估计值均有可能得到(临界缺陷尺寸,过渡区和粗糙区边界),并且相互之间可以比较。粗糙区的边界最容易分辨,因而可得到棱断裂应力的最好的估计值(Brenzy 和 Green,1990a)。如表 9-5 所示的,平均的棱强度值随孔单元尺寸的减小而增加。利用 Weibull 几率函数描述强度的分布(Weibull,1951),所得到的强度范围用表面缺陷作为断裂源可得到最好的描述(Brenzy 和 Green,1990a)。

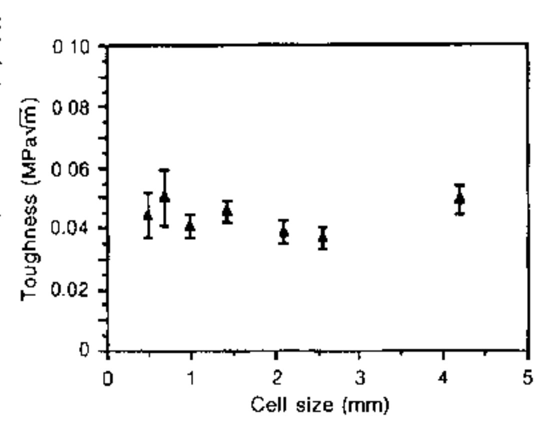


图 9-25 RVC 材料中断裂韧性与孔单元尺寸无关

为精确评价断裂力学方法[方程(9-9)],在方程的右边断裂韧性应以所有方程右边的参数指标化,如果这一过程在所有的孔单元尺寸下得到一个常数,则数据与方程(9-9)一致。指标化结果如图 9-26 所示,与图 9-25 相比较,可以发现两种理论方法[方程(9-9),(9-11)]均可用于这些材料的断裂韧性的描述。图 9-26 的结果意味着 $\sigma_{fs}(\pi L)^{1/2}$ 这一值对

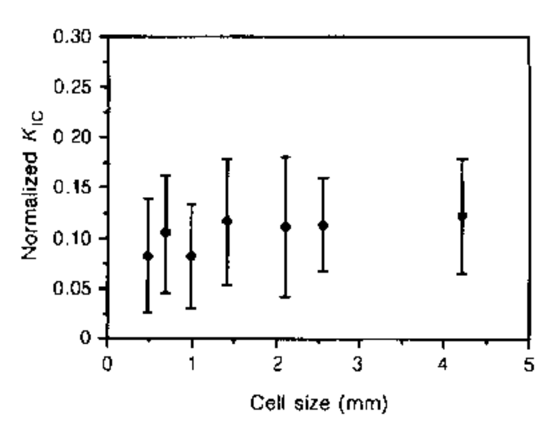


图 9-26 RVC 材料中标化韧性 $K_{Ic}/\sigma_{fs}(\pi L)^{1/2}(\rho/\rho_s)^{3/2}$ 如方程(9-9)预言的与孔尺寸无关

玻璃质碳泡沫大致是一个常数。基于这一理由，方程(9-9)和方程(9-11)并不相互排斥，即$K_{1cs} \propto \sigma_{fs}(\pi L)^{1/2}$。只是令人不解的是，为何棱内的缺陷尺寸以上述方式与棱长度相关联。
• p. 491 •

最近的研究目的是实验地对这两种描述脆性多孔材料的理论方法加以区分，并找出控制材料性质的表达式和参数(Brenzy 和 Green，1991)。在开口气孔碳泡沫材料中，用热处理的方法形成氧化坑，使棱上引入缺陷。用氧化的方法不希望改变玻璃碳的韧性，但氧化坑的存在应降低棱强度。这一处理导致碳泡沫体材料断裂强度和破碎强度下降3倍。正如后面将要提到的，破碎强度预计直接正比于棱强度(见9.9节)，由于断裂韧性与破碎强度随氧化处理也有同样的变化，这两个性质应对棱强度有相同的依赖关系。这与断裂力学法(方程9-9)相一致，而与能量法(方程9-11)相背。断裂面金相法分析支持这一体材料性质测定结果，指出由于氧化使棱强度下降(Brenzy 和 Green，1991)，所以得到如下结论，即断裂力学方法(方程9-9)似可给出一个更精确的脆性开口气孔材料断裂韧性随密度和孔单元尺寸变化的关系。这一方法意味着，要得到泡沫材料的最大韧性，必须努力提高每根棱的强度。下面我们可以看到，棱强度不仅对于开口气孔陶瓷的韧性十分重要，它也同样影响其它一组力学性质。前面已经指出，Huang 和 Gibson(1990)建议，方程(9-9)实际上仅对裂纹长度远大于孔单元尺寸是才适用，小裂纹尺寸时有过高估计韧性值的趋势。

玻璃碳与氧化铝-莫来石泡沫材料之间力学行为的差异表明了为解释实验结果，理解材料显微结构是多么的重要。两种材料均表明，脆性多孔材料棱强度是孔单元尺寸的函数。在玻璃碳泡沫中，显微结构和气孔开口程度均不受孔单元尺寸影响但棱强度随孔单元尺寸减小而增加。氧化铝基泡沫材料中，孔单元尺寸最小时棱强度明显下降。这或许反映了使用涂覆技术制造细小孔单元泡沫材料的困难，特别是，在泥浆涂覆的开口气孔陶瓷中会引起棱开裂。

9.7.3 闭口气孔多孔陶瓷实验结果

Zwissler 和 Adams(1983)研究了相对密度对泡沫玻璃断裂韧性的影响。临界应力强度因子通过标准的单边切口梁法测定。他们发现韧性直接正比于相对密度，并且数据可线性外推得到致密玻璃的较为合理的韧性值，如图9-27所示。图中泡沫玻璃韧性以致密玻璃的韧性值指标化。这一行为明显与方程(9-9)，(9-11)，(9-12)所给出的密度指数1.5、以及 Maiti 等人(1984a)给出的密度指数2的结果不一致。由此看来，闭口气孔陶瓷材料的断裂韧性的理论分析有待进一步发展。无疑，正如本工作中所讨论的，方程(9-12)不能用于$\phi=1$的开口气孔泡沫材料。图9-27中的数据表明，闭口气孔泡沫的K_{1c}/ρ值十分相似于致密玻璃材料。如果这样的行为对多晶的闭口气孔陶瓷材料也存在，这将使这种材料对于追求最小质量的材料设计十分有吸引力(见9-3节)。另外，意识到致密的氧化铝基的

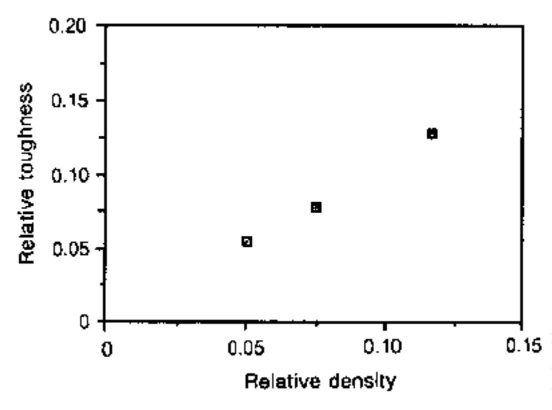


图9-27 闭口气孔泡沫玻璃材料的相对韧性与相对密度的关系(Zwissler 和 Adams，1983)

材料典型的断裂韧性值在 3—5MPa · $m^{1/2}$,比较图 9-24 和图 9-27 中的数据可以发现,闭口气孔陶瓷的相对韧性值高于开口气孔陶瓷。

• p. 492 •

Green 和 Hoagland(1985)使用了一个略有不同的方法对空心氧化铝球烧结得到的"闭口"气孔材料建立了模型。他们将薄壳理论应用于薄壁的空心球。当球体烧结时中心相互靠近,接触面增加。通过考虑气孔壁的弯曲和拉伸分析了断裂韧性。模型预言了断裂韧性对密度,气泡尺寸和泡壁材料的强度的依赖关系,所考虑的这些参数与方程(9-9)相同,但密度指数更大。低密度时分析给出了较为合理的结果,这时在球体相互接触处破坏。较高相对密度时(>0.15),实验结果得到相似于 Zwissler 和 Adams(1983)斜率,即此时断裂韧性对密度的敏感性降低。对于这些相对较致密材料,断裂路径已不再是球与球之间,而是穿过球体。

9.8 拉伸强度

9.8.1 理论研究

最早的成功用于模拟泡沫强度性质的模型是五边形的十二面体(Chan 和 Nakamura,1969;Patel 和 Finnie,1970;Menges 和 Knipschild,1975)。由于泡沫是由三棱柱和五边形的平面组成的网络,因此这样的孔单元被认为是泡沫的一种准确的描述(Chan 和 Nakamura,1969)。在描述强度时,该模型假设断裂只是由轴向应力和弯曲作用下引起。为考虑加载时棱取向的影响还引入了取向因子(Chan 和 Nakamura,1969;Lederman,1970;Menges 和 Knipschild,1975)。在压应力下,假设与加载方向一致的棱最先断裂,因而这些棱决定了泡沫的强度。研究表明,拉伸强度与棱内固体材料的强度有关,且与其密度成线性关系(Menges 和 Knipschild,1975)。实际应用中,当加载于材料时,由于棱的随机取向而不能视为单纯的轴向受力。虽然外加应力中轴向分量仍然存在,但最可能导致大部分棱断裂的是其弯曲应力。

• p. 493 •

Patel 和 Finnie(1970)认识到棱的弯曲对闭口气孔泡沫材料力学性质的重要影响。Patel 和 Finnie 与其他研究者所采用的模型之间的区别在于他们对气孔面的处理。基于棱和面的典型维数,可分别计算出在受压和受拉时棱和面对泡沫强度的不同贡献。他们发现在拉应力下,即使是面中的一层很薄的膜也能承受很大部分的拉应力。在拉应力下,棱承担的负荷是面的 10 倍;在压应力下,该比例就更高了。Patel 和 Finnie 认为气孔的面壁最先破裂,由于气孔的截面面积的减小,负荷传至相邻的棱,随后棱面断裂。

为计算作为密度函数的泡沫强度,Patel 和 Finnie(1970)研究了由一个弹性基面(气孔面壁)支撑的棱的模型。拉伸强度(σ_{ft})为泡沫密度的函数

$$\sigma_{ft} = A\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^B \tag{9-13}$$

式中,常数 A 与气孔几何形状及固体材料性质有关,而指数 B 则与单个气孔的实际形变方式有关。Patel 和 Finnie 认为指数 B 与实验结果的吻合程度可用来检验各个模型的实用性。设 B~1.0,对于闭口气孔的聚氨基甲酸(乙)酯,他们理论计算的结果与实验结果十分

吻合。Patel 和 Finnie 还认为在拉应力情况下，由于气孔面壁先断裂后使邻近留下的棱承重，开口气孔和闭口气孔的形变现象应是一致的。基于这些假设，他们忽略了气孔面壁对于闭口气孔泡沫强度的影响。由此可知，多聚物抗拉强度与气孔尺寸无关，但固体材料在面与边缘之间的分布情况则会影响其强度。

基于我们对于陶瓷缺陷与拉应力关系的认识，在抗拉强度分析时使用断裂力学方法比 Patel 和 Finnie 的加载-承重法更佳。在该方法中，断裂韧性与抗拉强度直接相关，σ_{ft} 正比于 $K_{Ic}/a^{1/2}$。其中 a 为宏观缺陷临界尺寸。对于多孔材料，气孔尺寸为临界缺陷尺寸的下限。据方程(9-9)，开口气孔的脆性泡沫($a \geq L$)的抗拉强度可表示为

$$\sigma_{ft} = C_6 \sigma_{fs} \left(\frac{L}{a} \right)^{1/2} \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{3/2} \tag{9-14}$$

值得注意的是，如果多孔结构是完整的($a=L$)，多孔材料的抗拉强度可写为

$$\sigma_{ft} = C_6 \sigma_{fs} \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{3/2} \tag{9-15}$$

· p. 194 ·

Huang 和 Gibbson(1990)认为方程(9-9)当裂纹尺寸与气孔尺寸在同数量级时不适用。式(9-15)与压应力下的式(9-19)具有相同形式，因而对于多孔材料抗拉强度与抗压强度通常十分相似。这与致密陶瓷截然不同，后者的抗压强度通常比抗拉强度大一数量级。式(9-14)表明在密度一定的情况下，降低缺陷尺寸(a)至气孔大小可提高抗拉强度，进一步提高强度则需提高 σ_{fs}。如上节所述，对闭口气孔泡沫材料的断裂韧性分析有一定的不确定性，但可通过式(9-12)得到

$$\sigma_{ft} = C'_6 \frac{K_{ICS}}{\sqrt{a}} \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{3/2} \phi (1 + 1.6\phi)^{1/2} \tag{9-16}$$

但该公式还需检验。

方程(9-14)～(9-16)中的密度指数与 Patel 和 Finnie(1970)所预测和测量的值(约 1.0)不同。此外，可以预计到多孔陶瓷中面的存在将对棱的弯曲有制约作用，尤其是棱的弯曲变形将十分困难(见 9.9.1 节)。

当多孔陶瓷用作复合材料的一种组分时，其荷载能力将大大提高。例如，Van Voorhees(1990)研究了一种简单的陶瓷叠层复合物，该复合物中多孔芯与致密面板紧密连接。这一复合导致多孔芯的荷载能力的大幅提高，使得其相对于重量的刚性和强度进一步提高。预计多孔陶瓷基体也可用于纤维增强的复合材料，利用刚性的很大差别可以获得模量强化效果。

9.8.2 样品尺寸效应

样品尺寸效应源于多数多孔陶瓷材料的大尺寸介观结构，并在样品尺寸与孔单元尺寸比值较小时变得重要。有设想(Brenzy 和 Green，1990b)认为边缘的影响(即边缘效应，译者注)是材料外表面孔单元的连接键合程度大大变差的缘故。这些材料表面的切割、加工等会加剧这种表面破坏作用。这些外层的孔单元计入样品的尺寸，但几乎对材料的性能没有什么贡献。材料外层孔单元影响力学性能的方式取决于试验中的载荷方式。例如，单轴加载时外层孔单元将导致有效受载截面积的下降。弯曲加载时，外层结构将降低测试梁

的有效转动惯量。样品尺寸与孔单元尺寸比值较小时，表面的孔单元成为样品的很大的组成部分，这些样品的边缘效应将是测试误差的主要来源。边缘效应将在所有材料的受应力体积与样品尺寸有关的性能测量中起重要作用。多孔固体中，特别样品尺寸较小时，由于外层的弱连孔单元的存在使得受应力体积无法准确获得(Brenzy 和 Green，1990b)。

• p. 495 •

尺寸效应对开口玻璃碳材料的弹性模量和弯曲强度也产生明显影响。强度的相对值和孔单元尺寸与样品尺寸之比的关系示于图 9-28。样品尺寸取被测梁的(矩形横截面处)宽度或高度，相对强度为材料实际计算强度与无尺寸效应时材料强度之比。可见相对强度在样品尺寸较小时显著下降，如图 9-28 所示。这既与有效转动惯量的减小，也与梁内最大应力点位置的变化有关。

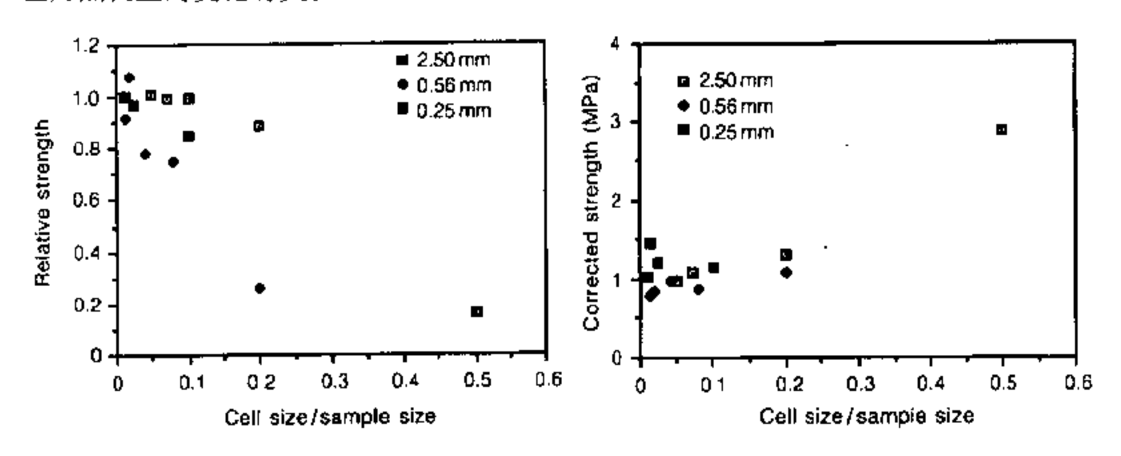


图 9-28 三种不同孔尺寸的 RVC 材料实验结果，相对强度随孔尺寸与样品尺寸比值迅速变化

图 9-29 经边缘效应效正的强度实验值(由图 9-20 给出)和孔尺寸与样品尺寸比值的关系

在这些观察的基础上，提出了一个新的模型以预测并效正这一尺寸效应。这一模型将矩形的弯曲样品处理为一种复合梁，梁的外层为低模量层，代表弱连接的孔单元区域；梁的内部为未受破坏的高模量的内芯。根据矩形样品的尺寸计算强度时，一般未考虑到梁的有效尺寸和有效转动惯量。描写复合梁的转动惯量的表达式可通过将平行轴理论应用于具有等效刚性的均质材料的梁而实现。本研究中使用的方法是由梁挠度估计有效转动惯量。这种方法证明是一种修正尺寸的有效方法，并当大样品的测试十分困难时可以得到应用(Brenzy 和 Green，1990b)。

在所有样品尺寸下测得的强度数据(图 9-28)用这一模型处理并绘于图 9-29 中。对样品尺寸效应的修正大大降低了图 9-28 中强度数据的分散性，而且在所测的尺寸范围内强度与样品尺寸无关。数据的分散性降低了两倍至一个数量级。尚存的数据的分散可能与小样品中荷载体积的估计误差有关(Brenzy 和 Green，1990b)。

• p. 496 •

样品尺寸效应可对导致材料性能的极大的低估，当用标准梁方程计算时还可导致对数据分散性的高估。当使用实验室数据作为依据时，意识到这一点很重要。实验观察说明，为最大限度减小尺寸效应，弯曲试样在基面和高度方向上必须具有不少于 20 个孔单元数。

Lakes(1986，1991)认为多孔材料中的尺寸效应可能是由于非经典的弹性行为。通过

将多孔材料当作 Cosserat 弹性固体处理，实际上 Lakes 利用尺寸效应作为多孔材料弹性常数的一种测量方法。

9.8.3 开口气孔多孔陶瓷的实验结果

用三点弯曲法测定了开口气孔氧化铝的弯曲强度随相对密度和孔单元尺寸的变化(Brenzy 和 Green，1989，1990a)。正如前面所讨论的(见 9.5，9.6 节和 9.7 节)，氧化铝-莫来石开口气孔测量的显微结构，弹性和断裂行为可利用方程(9-2)，(9-5)，以及(9-9)很好描述。文献中讨论到，可将线弹性断裂力学(LEFM)用于描述脆性聚合物泡沫的强度-缺陷尺寸关系(Fowlkes，1974；Anderton，1975，McIntyre 和 Anderton，1975；Hobbs，1977)。这一关系似也适用于多孔陶瓷材料(Brenzy，1990)，故实验数据可由方程(9-14)分析。

9.8.3.1 密度的影响

氧化铝-莫来石材料的弯曲强度数据示于图 9-30。由于这一材料与方程(9-9)中给出的相对密度指数符合的很好，故强度数据也同样符合很好。这是在推导方程(9-14)和计算材料中的介观缺陷尺寸时都使用了 LEFM 理论的结果。假定方程(9-14)可精确地描述这一材料，则由图中数据推得的几何常数 C_5 估计为 0.19，就与 Zhang(1989)给出的各向同性泡沫材料的理论值 0.18 相当一致。

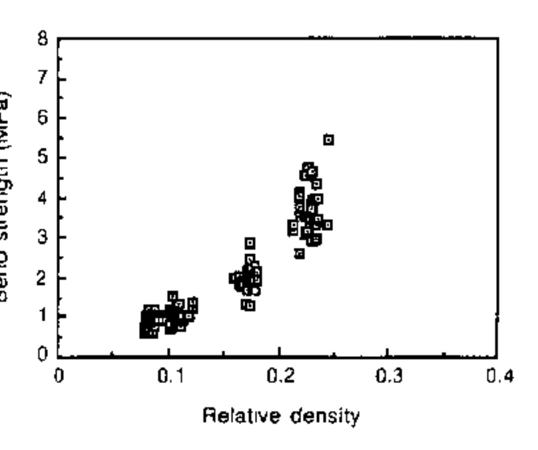


图 9-30 AM 材料弯曲强度与相对密度关系

由 20—30 个样品测得的断裂韧性和强度的平均值总结于表 9-6。利用双参数 Weibull 方程拟合强度数据，可估计得到 Weibull 模数(表 9-6)。Weibull 模数值较低，反映出介观

表 9-6 强度与韧性测量结果

材 料	ρ/ρ_s	气孔尺寸 (mm)	韧性 (kPa · m$^{1/2}$)	弯曲强度 (kPa)	Weibull 模数	缺陷尺寸 (mm)
AM[a]	0.08	3.00	40.0	840	6.6	1.2
	0.11	4.02	97.0	1778	7.0	2.4
	0.11	3.43	60.0	1070	6.7	2.0
	0.10	1.06	11.6	296	4.6	1.0
	0.17	4.33	181.1	3153	6.2	2.5
	0.17	3.33	120.0	1930	7.6	2.6
	0.16	1.09	43.1	838	5.7	2.0
	0.23	3.04	200.0	3710	7.3	2.2
RVC[b]	0.03	4.19	47.1	534	6.0	5.4
	0.03	2.55	42.0	677	18	2.7
	0.04	2.10	56.4	1016	10	2.2
	0.04	1.41	66.9	1067	29	2.5
	0.03	0.98	47.3	967	28	1.8
	0.04	0.68	72.7	1560	7.0	1.6
	0.04	0.49	60.3	1230	7.0	1.8

[a] Brezny 和 Green (1989)；[b] Brezny 和 Green (1990a)。

的缺陷尺寸分布较宽。用同样方法分析了棱强度数据，得出其 Weibull 模数为2-3，表明强度和临界缺陷尺寸的高度分散。图9-18和9-19示出了开口气孔氧化铝和玻璃碳材料的棱内典型缺陷。可以预计，体材料应该比单个的棱有较高的 Weibull 模数，因为整个结构中布满了较弱的棱，它们对最后的断裂过程就有一种"均化"效果。另外还可预计，棱强度的分散是脆性泡沫材料断裂过程的一个重要特征。例如，高度可变的棱强度将有利于使破坏发生于整个多孔材料。对于脆性裂纹扩展，可以设想棱强度的变化某种程度上使裂纹稳定扩展。

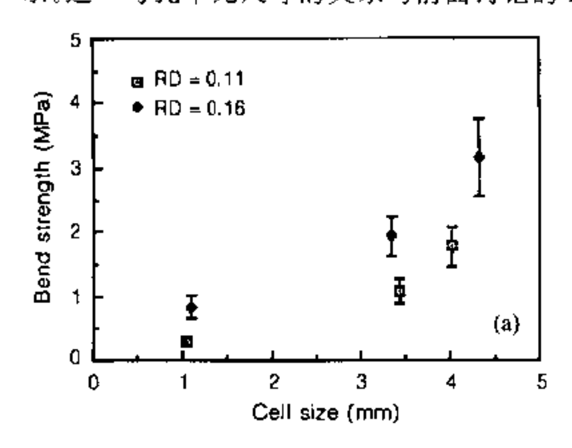
·p. 497·

应该意识到这些材料可同时含有显微和介观的缺陷。显然缺陷包括棱内的气孔或裂纹，而介观缺陷则是指破裂的孔单元棱及其它的结构不完整性(Brenzy 和 Green，1989，1990a)。这些缺陷可以存在于工艺中使用的有机高分子泡沫中，也可以产生于高分子的燃去或碳化过程中。使用弯曲强度和断裂韧性数据并借助于 LEFM 强度方程(9-14)估计介观缺陷尺寸(假定表面缺陷为半硬币形，表9-6)。AM 材料中平均的缺陷尺寸与孔单元尺寸相近，尽管平均缺陷尺寸意味着一个由完整的孔单元组成的完整的介观结构，而强度值的大的变化范围实际上表明缺陷尺寸有一定的分布，许多的缺陷大于孔单元尺寸。材料中可以观察到不少的断裂的棱支持这一推论。由棱强度和棱内材料断裂韧性估计得到的棱内的缺陷尺寸约为60μm。对于这里测试的材料来讲，这一尺寸大约为棱直径的1/4。可以得到这样的结论，棱内的缺陷尺寸的减小应该是可能的，这将大大提高棱强度和泡沫体材料的韧性和强度。

·p. 498·

9.8.3.2　孔径的影响

同时测定了氧化铝-莫来石和氧化铝-氧化锆材料强度在一定密度下与孔单元尺寸的关系。AM 材料在较大的孔单元尺寸时强度较高(图9-31)。方程(9-15)表明只要棱强度和缺陷尺寸不变，强度应随孔单元尺寸平方根增加。这种材料表现出比这强得多的依赖关系。这一与孔单元尺寸的关系与前面讨论的 AM 材料(见9.7.2.3节)的断裂韧性相似。这



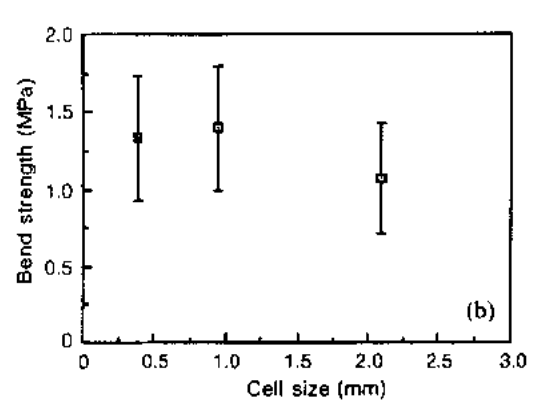


图9-31　(a)AM 材料弯曲强度与孔尺寸关系与弹性模量、韧性和抗压强度数据相似，这与 AZ 材料(b)的弯曲强度相反，后者与孔尺寸无关

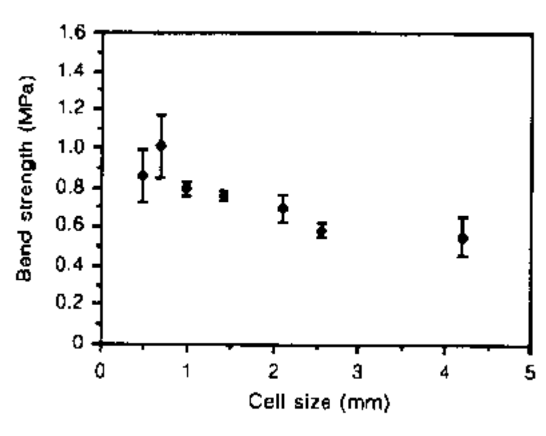


图9-32 RVC材料由于棱强度高，细小气孔泡沫中临界裂纹尺寸小，弯曲强度随孔尺寸减小而上升

一行为可根据断裂模式随孔单元尺寸的变化得到解释(Brenzy 和 Green，1990a)。由于制备孔单元十分细小的材料的困难，导致棱内存在大量的开裂，主要是长度方向上的棱的开裂(图9-14)。弹性模量和破碎强度的结果相似(Dam，1988)。这些测量结果进一步表明、多孔材料的介观和显微结构随孔单元尺寸而变化。

另一方面AZ材料则对孔单元尺寸没有依赖关系[图9-31(b)]，因为这种材料在所有孔单元尺寸范围内棱长度方向均高度开裂。比较这两种由相同方法制备的材料可知，为预测和了解材料的力学行为，必须清楚泡沫中的介观结构和棱内的显微结构。

·p. 499·

在同一密度时测定了7种孔单元尺寸的开口气孔碳材料(RVC)的弯曲强度(Brenzy 和 Green，1990a)，结果示于表9-6和图9-32，显示出强度随孔单元尺寸的减小而增加。这一结果与泡沫玻璃(Morgan 等，1981)相似但 RVC 泡沫的对于孔单元尺寸的依赖指数为-0.25，而不是如 Morgan 等(1981)理论预计的-0.5。假定多孔体材料中表面缺陷为半硬币状，即有可能利用表9－6中的实验数据估计出介观结构中的缺陷尺寸。较大孔单元(4.19－2.1mm)的材料缺陷尺寸约等于孔单元尺寸，但在小孔单元(0.98-0.49)的材料中缺陷尺寸比孔单元尺寸大2—4倍。最小孔单元的材料中平均缺陷尺寸仍小于最大孔单元材料的缺陷尺寸的1/2。对RVC材料，强度随孔单元尺寸的减小而增加即是棱强度提高和孔单元与缺陷尺寸比值下降的共同结果。所以在考虑脆性开口气孔材料的弯曲强度时，应该知道棱强度和介观缺陷尺寸均随孔单元尺寸而变化。

由棱强度及单元尺寸、缺陷尺寸和相对密度计算RVC材料的几何常数C_6，这一常数最适于描述该泡沫材料的孔单元的几何性质(Brenzy 和 Green，1990a)。计算得到的值0.2略高于 Zhang(1989)建立在正十四面体孔单元之上建议的理论值0.18。

RVC材料估计得到的 Weibull 模数在表9-6中给出。数据显示出相当的分散程度。RVC材料的 Weibull 模数平均值明显高于有高分子涂覆法制得的材料。这可能与这种材料的工艺过程有关，这种工艺得到的介观结构和显微结构缺陷尺寸分布较窄。RVC材料的棱是实心的，缺陷主要是碳化过程产生的夹杂和气孔(Brenzy 和 Green，1990a)。氧化铝泡沫材料的工艺过程包括陶瓷烧结之前有机基体的烧失，这一过程常在棱内引入裂纹，

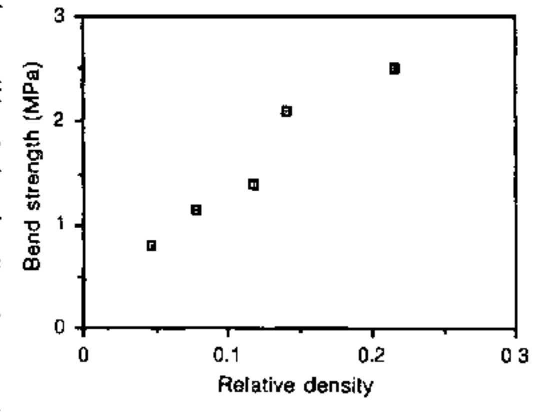


图9-33 泡沫玻璃中弯曲强度随相对密度增加而线性上升(Zwissler 和 Adams，1983)

如图9-9和图9-18所示。虽然两种材料中平均缺陷尺寸都并不比孔单元尺寸大出许多，但氧化铝材料中尺寸的分散范围要大的多。

工作对象是脆性的多孔固体时，比较 RVC 和多孔氧化铝陶瓷可以发现，描述这些材料行为的模型十分普适而缺乏针对性，它只给出模型中参数间的一些基本关系。当工作对象是一些对显微结构极度敏感的材料如陶瓷时，在使用这些表达力学性质的简单关系时需十分仔细。要作精确的预计，必须充分理解样品工艺制备过程中显微结构的发展变化方式，材料的改进和得到所希望的行为和性质也有赖于显微结构的调控。

·p. 500·

9.8.4 闭口气孔多孔陶瓷的实验结果

最早的脆性泡沫材料的拉伸强度的实验工作的对象是泡沫玻璃(Morgan 等，1981；Zwissler 和 Adams，1983)和泡沫水泥(Meiser 和 Tressler，1981，Hengst 和 tressler，1983)。低密度泡沫水泥的工作结果表明，强度线性地与相对密度有关(Meiser and Tressler，1981)。声发射研究表明，材料从低密度至高密度变化时，断裂形式从累积破坏变为 Griffith 破坏(Meiser 和 Tressler，1981)。在 Griffith 形式的破坏控制断裂过程时，强度限制因素是最大气孔直径(Hengst 和 Tressler，1983)。

Morgan 等(1981)研究了相对密度为0.055，孔单元尺寸变化的泡沫玻璃强度性质。他们认为，这些材料中强度反比于孔单元尺寸的平方根。如果缺陷尺寸线性正比于孔单元尺寸，则应该可以预计到泡沫的韧性与单元尺寸无关。这从方程9-16可以看到这一点，但与方程(9-14)并不一致，除非 $\sigma_{fs}L^{1/2}$ 为一常数。Zwissler 和 Adams(1983)在他们有关泡沫玻璃方面的工作中表明，强度和韧性均近似地线性依赖于相对密度(图9-27，9-23)，而这一结果从方程(9-16)很难理解。

比较开口气孔和闭口气孔材料的弯曲强度的相对值(图9-30和图9-31)，可以发现两者的强度值相似。可以预计，闭口气孔多晶陶瓷的强度将高于玻璃质材料，因后者致密材料的断裂韧性较低。可见，孔单元的面的增强效果不仅明显影响多孔材料的弹性行为和断裂韧性，同样影响其拉伸强度。

9.9 抗压强度

9.9.1 理论分析方法

早期预测多孔材料行为的理论模型仅考虑轴向应力的作用，因为这对高分子泡沫确是重要的。其中一个模型是由简单的孔单元组成的，由结点处刚性结合的棱连接成立方网络(Gent 和 Thomas，1959)。通过只考虑纯轴向拉伸时的变形推导出拉伸模量，而压缩模量则用 Euler 弯曲法来描述。Lederman(1970)为了得到一个拟合参数，将这一模型与大量的泡沫进行了对比，并考虑到了不同泡沫几何特性。Matonis(1964)在假设气孔面受到纯轴向拉伸或压缩载荷的条件下提出了一个模型来描述闭气孔泡沫的行为。

·p. 501·

以后的研究认为这些模型的几何假设过于简单，不能代表真实泡沫的特点(Chan 和 Nakamura，1969；Pater 和 Finnie，1970；Menges 和 Knipschild，1975)。这些研究认为采用五

边形十二面体的形状可以更精确地描述由三棱形栏和五边形平面网络组成的泡沫。强度的确定仅考虑轴向应力和孔单元棱的弯曲，同时也包括了一个定义某种取向的棱对外加载荷贡献的取向因子。实验观察到压缩时在载荷平行方向上的棱最先破坏。剪切时，与载荷呈45°方向上的棱最先破坏。压缩和剪切破坏是由 Euler 弯曲造成，这两个性能与固体的弹性模量和体积密度有关(Menges 和 Knipschild，1975)。在压缩和剪切载荷作用下，孔单元壁可以弯折，但在拉伸载荷作用下，就有可能破坏。由此可以得出这样一个结论，即是棱而不是面是材料的承载体(Menges 和 Knipschild，1975)。

也有人对这些早期模型中关于弯曲变形的模型提出了质疑。根据 Euler 弯曲的判据(Stevens，1979)

$$\left(\frac{L}{r}\right)^2 \geq \frac{D\pi^2 E}{\sigma_c} \tag{9-17}$$

式中，E 是杨氏模量，σ_c 是棱抗压强度，L 是柱长，r 是回转半径。L/r 是长径比，D 是代表梁顶端的边界条件的常数。采用一级近似，棱可以认为是两端刚性固定的梁，这种情况下 $D=4$。对于一种典型的陶瓷，解出方程(9-17)可以得到能够发生弯曲时的最小长径比为60。而多孔陶瓷中典型棱的 L/r 小于10。在这个范围下，受到轴向压缩载荷的棱会破坏而不是弯曲。实际材料中的棱取向是随机的，完全受到轴向载荷的情况较少。尽管载荷的轴向分量存在，棱的抗压强度很高，但是其弯曲分量更可能导致棱破坏。

•p. 502•

Patel 和 Finnie(1970)认识到棱弯曲对闭气孔材料力学性能有重要贡献。Patel 和 Finnie 模型同其它模型的显著区别是对孔单元面的处理。无论在外加拉伸或压缩载荷的作用下，总有一些孔单元面受到拉伸载荷的作用。假设孔单元壁在压缩载荷下能够弯曲使得棱弯曲，但面上的拉伸载荷会限制棱弯曲；压缩破坏和屈服是由于孔单元的破坏而导致，面孔单元的破坏则是由于在拉应力及相连棱的同步弯曲作用所致。Patel 和 Finnie (1970)采用一个在弹性基座上的柱体的压缩模型来计算泡沫强度同密度的关系。他们指出在压缩载荷作用下，棱将产生位移使得一些面壁处于拉伸状态。随着孔单元壁的拉伸破坏，棱弯曲就是压缩状态下变形的主要机制。压缩强度(σ_{fc})与泡沫密度的关系可以表示为同方程(9-13)相似的形式，即

$$\sigma_{fc} = A\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^B \tag{9-18}$$

Patel 和 Finnie(1970)预测了不同开、闭气孔泡沫在压缩载荷作用下由于面作用的不同引起的密度指数 B 的变化(式9-18)，即随着在面内固体体积百分含量的降低，B 值从1.45变为2.06。由于前面的叙述已说明在压缩载荷作用下棱难于出现弯曲变形，因此这一理论是否适用于多孔材料还不清楚。在这类材料中，由于受到相连面的限制，棱的弯曲是非常困难的。但在这些面破坏后，棱弯曲就很明显了。

Gibson 和 Ashby(1982)提出的多孔材料模型被 Maiti 等(1984b)扩展用于进一步研究压缩行为。假设泡沫压缩破坏发生于棱受到的弯曲力距达到断裂弯距(M_f)之时，而断裂弯矩与不同棱的强度(σ_{fs})有关。棱所受的最大弯距同整体材料所受的外加应力(σ)相关并正比于 L^3。将这些关系合并可以得到如下的破坏强度方程：

$$\sigma_{fc} = C_7\sigma_{fs}\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{3/2} \tag{9-19}$$

式中，C_7是由实验确定的几何常数。在这种情况下，断裂起始于个别棱的弯曲破坏。采用有限的试验数据，Maiti 等(1984b)计算出 C_7等于0.65，但是这个常数同密度指数一样，对假设的 σ_{fs}值非常敏感。例如前面9.7.2.1节的工作中，σ_{fs}值同气孔尺寸和密度相关，从而将影响密度指数的拟合值。最近 Zhang 和 Ashby(1989)讨论了这一常数的解析解，对于一个二十四面体单位气孔，假设泡沫各向同性，C_7值为0.16。在9.8节中提到过如果控制强度的气孔其尺寸等价于缺陷尺寸，式(9-19)等价于式(9-14)。因此，多孔材料中的拉伸和压缩强度可能相等。

Ashby(1983)指出对于一个闭口气孔材料，式(9-19)中的指数从1.5增大到2，但以后的研究认为面非常薄，式(9-19)可以用于脆性闭气孔泡沫。最近的修正包括考虑孔壁的增强作用，还有即使在压缩载荷下一些面仍会受到拉伸载荷(Gibson 和 Ashby，1988)。采用将泡沫塑性破坏强度类似的分析方法得到闭气孔泡沫破坏强度的表达式

$$\frac{\sigma_{fc}}{\sigma_{fs}}=C_7\left(\frac{\phi\rho}{\rho_s}\right)^{3/2}+C'_7\left[\frac{(1-\phi)\rho}{\rho_s}\right] \tag{9-20}$$

·p.503·

式中，ϕ是包含于气孔棱处的固体体积分量，$1-\phi$是面中的固体含量。对于开气孔泡沫$1-\phi$等于0，式(9-20)变为式(9-19)。同早先 Ashby(1983)预计的相反，面的存在并不影响压缩强度。式(9-20)表明，随面中固体的体积含量增加，密度指数从1.5降为1。开、闭气孔泡沫压缩强度的表达式[式(9-19)和式(9-20)]表明，只要固体强度(σ_{fs}，更确切应为棱强度——译者注)与气孔尺寸无关，则材料的压缩强度也与气孔尺寸无关。

Maiti 等(1984b)根据变形模式和能量吸收图提出公式描述多孔材料的压缩行为。在多孔材料的压缩过程中，初始响应是线弹性的；随后是一个对应于气孔破坏的平台区域。在平台区域，考虑到一部分结构破坏一部分结构保持线弹性，可以假设应力同应变无关。平台区材料的变形方式取决于棱材料的力学性能。对于脆性陶瓷材料，断裂模式可能包含棱的脆性断裂。当大多数气孔面破坏并相互挤压时，材料变得更加致密。在最后阶段，应力迅速上升，泡沫达到理论密堆积密度。图9-34是 Ashby(1983)提出的多孔的陶瓷的理想应力应变曲线。

变形图包含归一化压缩应力(σ/E_s)和压缩应变(ε)两个坐标，其中 E_s 是棱材料的杨氏模量。可以用两个边界线将三个区域清楚地分开(线弹性、非线弹性或平台和致密阶段)。致密阶段的分界线定义为泡沫达到1/3理论密度处。多孔陶瓷的理论变形图如图9-35所示。图中采用典型市售开口气孔氧化铝的值，$\sigma_{fs}=150$MPa 和 $E_s=325$GPa。

关于脆性泡沫破坏行为的实验数据非常有限。早期有一些工作对象是玻璃碳泡沫(Schmitt，1970；McLaughlin 和 Kite，1970)，最近的研究是关于泡沫玻璃(Morgan 等，1990)和开气孔陶瓷(Dam 等，1990)。这些研究结果将在后面的章节中结合理论方程进行比较。

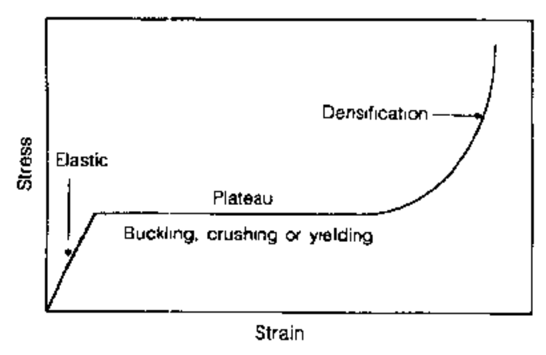
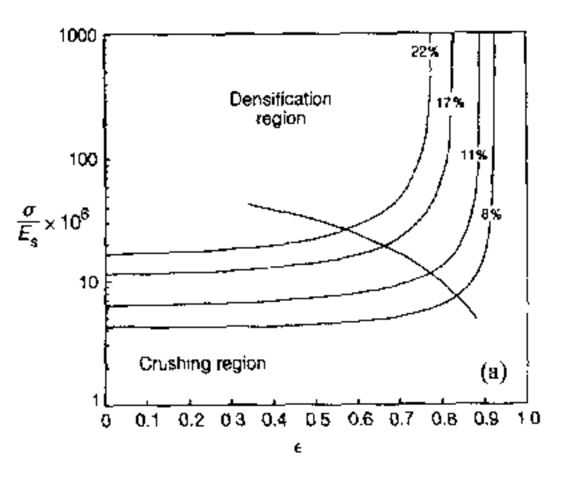


图9-34 为 Ashby(1983)提出的多孔陶瓷的理想应力应变曲线



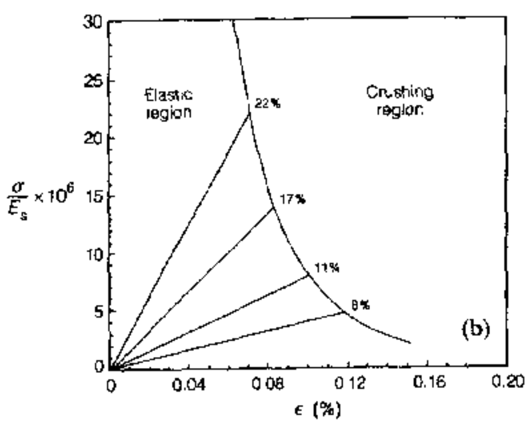


图9-35 (a)多孔陶瓷的理论变形图，用市售开口气孔氧化铝的数据：σ_{fs}=150MPa 和 E_s=325GPa，(b)弹性区域放大图

9.9.2 开气孔陶瓷的实验工作

Schmitt(1970)研究了开、闭气孔碳泡沫的压缩破坏。对于开口气孔碳、材料在压缩过程中逐渐破碎。破坏发生在靠近载荷平面，气孔孔单元渐次连续破坏。McLaughlin 和 Kite (1970)收集了一些关于开口气孔碳的试验数据，但这些数据不足以同理论方程相互验证[式(9-19)]。Schmitt(1970)提出了关于碳泡沫在压缩过程下的两个实验问题，即载荷平面平行的重要性和试样是否同加载平面粘接。粘接在钢片上的材料承载能力提高，但同时裂纹扩展之时，载荷突然下降，可以发现破坏瞬间发生而不是渐次发生。McLaughoin 和 Kite(1970)讨论了关于脆性泡沫均匀加载的一些问题。

·p. 504·

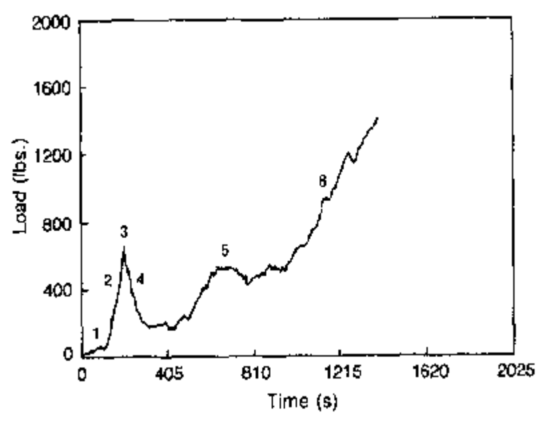


图9-36 含开气孔氧化铝试样的典型破坏数据。区域1是试样和加载夹具校直区，区域2对应于弹性区域，包括接触区或内部的棱破坏。在破坏点3，宏观裂纹的扩展对应于载荷下降(区域4)，在区域5材料发生了进一步的变形直到最后密实(区域6)

9.9.2.1 密度的影响

Dam 等(1990)研究了市售氧化铝-莫来石开气孔泡沫的破坏行为同密度和气孔尺寸的关系。轴向长度为22.2mm 的立方试样被夹在 SiC 板间受到压缩载荷直到破坏。破坏强度通过扣除实质性破坏发生前所记录的载荷最大值而得到。一个典型的应力应变曲线如图9-36所示。尽管这个曲线对实际的实验数据进行了光滑处理，但载荷变化仍然非常显著。同图9-34所示的理想曲线相比，实际实验中所表现的是一种更为复杂的情况。实验中采用录像机记录了压缩破坏的详细过程。随着应力增大，能够观察到棱在达到最大载荷前已经破坏。棱有时是在接触区域发生破

坏，这说明进行均匀加载比较困难。此外棱破坏容易发生在内部，这些棱相对较弱，其取向与最大应力方向一致。这些棱的破坏表现为随应力的增大，应力-应变曲线轻微下降。随着损伤不断积聚，应力不断增大直至形成大的宏观裂纹或许多裂纹穿过试样。在这些时候，部分试样从主体中脱落。在曲线上形成尖锐的下降阶段。为了观察致密化区域，有必要包括试样碎片。

•p. 505•

棱强度归一化的破坏数据随归一化密度的变化如图9-37所示。采用线性回归，试验数据满足下式：

$$\frac{\sigma_{fc}}{\sigma_{fs}} = 0.30\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{2.2} \qquad (9\text{-}21)$$

显然，试验数据同方程(9-19)所预测的有明显不同。破坏过程的。破坏过程的直接观察可以发现破坏强度并不按理论预计的那样同单个棱的破坏有关，而是同一定量的损伤积累之后的裂纹扩展相关。这样式(9-19)和式(9-21)的差别可能是由于破坏点的确定方法不同造成的。这里破坏点对应于一个或多个裂纹穿过试样这一过程，同单个棱破坏并不相关，理论和试验之间差别的另一个可能的原因就是正如前面所述的，是由于对多孔陶瓷的单向加载的困难导致的。

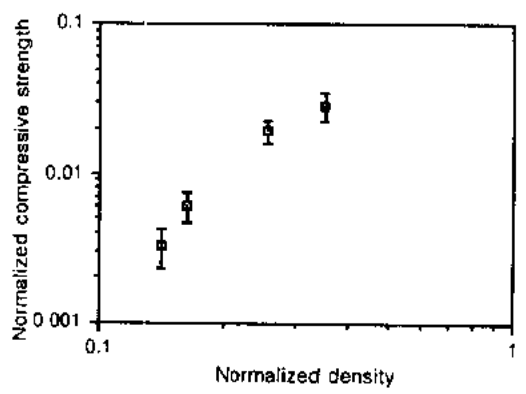


图9-37　AM 材料(1.3mm 气孔尺寸)归一化破坏强度同归一化密度的关系

在脆性多孔材料压痕试验中，Gibson 和 Ashby(1988)已经指出在接触区棱很难受均匀的荷载。他们的分析表明当用非柔性面来对多孔陶瓷加载时，必须考虑承载面仅与某一棱接触的可能性。他们的研究还显示，随着压头面积的增大，仅某一部分棱受载的可能性降低，在这种非均匀的接触作用的影响下，压痕硬度值会大大低于破坏强度(一或更多数量级差)。

•p. 506•

假设在压缩试验中也存在这种非均匀的接触作用，即破坏强度依赖于试样尺寸，则若用非柔性夹头加载，可能会严重低估材料的真实破坏强度。前面谈到的试验是在 SiC 板之间进行的，而这很难对试样进行均匀加载。为了观察载荷分布对脆性泡沫的影响，采用一柔性的高聚物(3mm 厚人造橡胶)放在加载压头与试样之间。试验发现破坏强度对归一密度的依赖性同前面讨论的不同。对试验数据线性回归后可得下面的方程：

$$\frac{\sigma_{fc}}{\sigma_{fs}} = 0.14\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{1.7} \qquad (9\text{-}22)$$

归一密度指数的95%置信区间为(1.6，1.9)。可以认为密度依赖性的变化是由于采用了柔性压头(Dam 等，1990)。这些压头同样会降低试验分散性，造成破坏过程发生变化。与加载过程中的损伤累积不同，这时材料在明显的裂纹扩展现象后才发生破坏。比较式(9-21)和式(9-22)，柔性压头基本没有改变所研究的密度范围下破坏强度的大小。在这些试验中试样保持原来形状，没有进行加工。因此甚至对于非柔性加荷压头，试样在棱接触可能性

高时仍具有较光滑的受载面。式(9-19)和式(9-22)吻合得较好，这就可以证实 Gibson 和 Ashby 对理论破坏强度关系式的推导。理论和试验数据一致性对加载的均匀性的依赖关系仍是有待于彻底解决的重要课题。最近的研究(Brenzy，1990)表明，压缩试样加载方法对密度指数有很大的影响。此外，通过光学观察和声发射研究表明，最大载荷达到之前即已产生大量损伤。这一影响在式(9-19)中并没有被考虑到。

9.9.2.2　孔径的影响

Gibson 和 Ashby 的理论分析(式9-19)指出，在假设棱强度不随孔尺寸变化的情况下，气孔尺寸对破坏行为没有影响。但从9.7.2.1的讨论中不难发现实际情况并不是这样。氧化铝-莫来石(Dam 等，1990)和玻璃碳(Brezny 和 Green，1990a)开气孔泡沫材料的气孔尺寸对破坏强度的影响已经得到了研究。

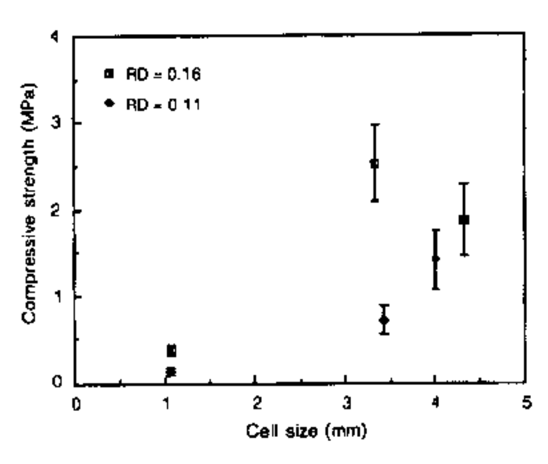


图9-38　氧化铝-莫来石材料相对密度为0.11-0.16时破碎强度随孔尺寸的变化

如图9-38所示，氧化铝-莫来石(AM)的破坏强度随气孔尺寸的增大显著增加。对于最小气孔尺寸的材料破坏强度很低。对这种尺寸效应有两种解释。首先是总体尺寸效应，即随气孔尺寸降低，试样中存在更多的棱，因此强度低的棱存在的可能性就大大提高(试验试样体积不变)。其次，小气孔尺寸试样可能存在显微结构上的差异。细小气孔尺寸的材料难以得到棱强度数据，此外正如9.6.1节中所述，这类材料中存在更多的棱裂纹，断裂中含有更多的棱的劈裂(图9-14)。AM 材料所有断裂韧性、弯曲强度和杨氏模量(图9-24a、9-31a 和9-13)数据都说明气孔尺寸的降低使棱开裂程度增加(Brezny 和 Green，1989；Dam 等，1990)。

•p. 507•

AM 材料中棱显微结构随孔尺寸的变化及其复杂性使得破坏强度与孔尺寸关系的解释非常困难。RVC 材料的破坏强度显示完全不同的行为(图9-39)。RVC 材料的破坏强度具有很强的但与 AM 材料相反的气孔尺寸依赖性，即随着气孔尺寸的降低，破坏强度增大。在9.7.2.1节中已经表明，棱强度以相似的方式(随孔尺寸减小——译者注)而增长(Brezny 和 Green，1990a)，故实验行为同理论方程(式9-19)比较一致。从棱强度的断口形貌测量可以计算得到碳泡沫材料的几何常数($C_7=0.11$)。对于一定的材料一旦建立这样的方程后就可以用一个简单的破坏试验迅

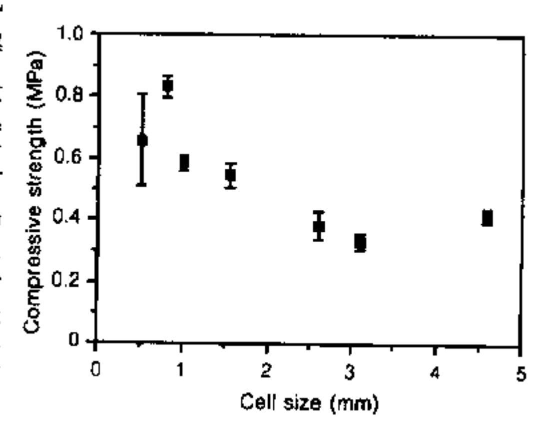


图9-39　RVC 材料中破坏强度随气孔尺寸的增大而降低说明棱强度随棱尺寸的增大而降低

速估算出棱强度和工艺改进对这些参数的影响。表9-7列出了这一章中讨论的开口气孔陶瓷所有性质的实验数据和各种几何常数和密度指数的预测值(Gibson 和 Ashby,1988;Zhang 和 Ashby,1989;Zhang,1989)。

·p. 508·

利用三个主要的数据点:破碎强度点、最低应力点和致密化点对 AM 材料建立了变形模式图。正如前面所述,脆性泡沫的压缩行为是非常复杂的,特别是在弹性加载区后。然而,采用 Gibson 和 Ashby 气孔单元理论可以较好地描述多孔材料的弹性和压缩行为。图9-40是 AM 材料在弹性区域和破坏边缘的实验变形模型图。虽然如上讨论的存在气孔尺寸效应,与图9-35(b)相比,实验数据显示出同 Maiti 等(1984b)提出的理论相一致。图中没有包含破坏和致密化区域,因为对于多晶泡沫陶瓷,破坏行为伴随着又宽又陡的载荷变化变得十分混乱。事实上。由于大量碎片从试样上脱落,因此达到致密化也很困难。这同玻璃碳的破坏行为正相反,后者可以到达如图9-34所示的理想行为。

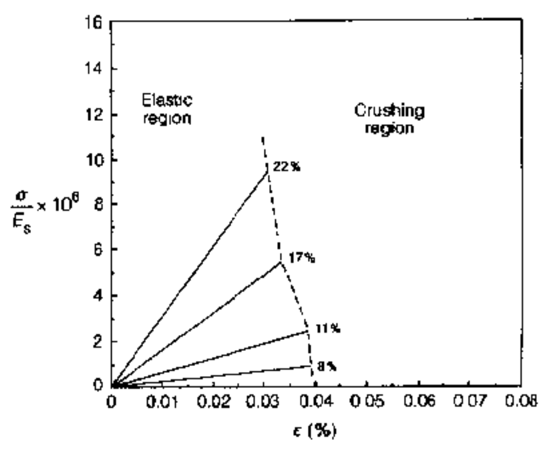


图9-40 氧化铝-莫来石开气孔材料的实验变形模型图,包括弹性和破坏区

表9-7 方程常数的理论与实验值(Brenzy 和 Green,1990a)

性能 (Eq.)	几何常数 (C_i)				密度指数	
	Zhang	GA	Al_2O_3	RVC	GA	Exper.
相对密度 (9 2)	1.06	≈1	0.65	0.75	2	1.9
杨氏模量 (9 5)	0.5	≈1	0.36	1.5	2	1.9
剪切模量 (9-6)	0.17	≈0.38	0.22	—	2	2.2
破碎强度 (9-19)	0.16	0.65	0.14	0.11	1.5	≈2
断裂韧性 (9-9)	0.18	0.65	0.13	0.14	1.5	1.46
拉伸强度 (9 14)	0.18	0.65	0.19	0.2	1.5	1.47

9.9.3 闭口气孔多孔陶瓷的实验结果

McLaughlin 和 Kite(1970)研究了密度对泡沫碳破坏强度的影响。研究数据(图9-41)表明其密度指数在2.2--2.5之间,大大高于理论计算值1.5(式9-19)。由于没有进一步的研究数据,因此很难确定这种不一致的原因。此外,泡沫碳的压缩强度存在明显的各向异性,加载方向与高度方向一致时强度出现最大值。Gibson 和 Ashby(1988)研究表明,他们的理论经过改进可以解释气孔各异性的影响。

Morgan 等(1981)研究了泡沫玻璃的破坏行为同气孔尺寸的关系。尽管试样间存在密度差别会影响结果的解释,但仍能发现拉伸、弯曲和压缩强度随气孔尺寸的减小而增大。此外,强度大小同加载方式有关,按拉伸、弯曲和压缩的顺序依次增大。强度值也与加载速率有关,这可能是由于亚临界裂纹扩展造成的。Zwissler 和 Adams(1983)研究了泡沫玻璃

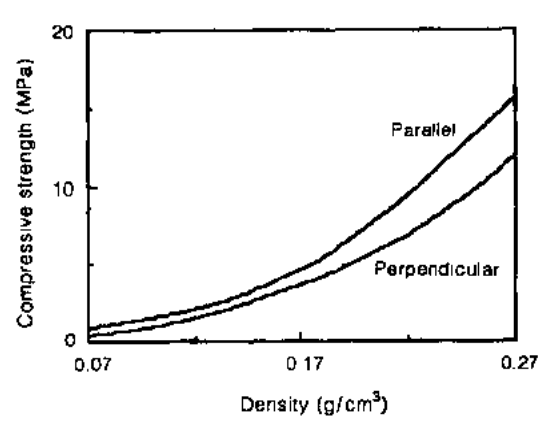


图9-41 闭口气孔玻璃碳泡沫材料抗压强度与孔单元尺寸关系

的应力腐蚀现象。他们发现泡沫玻璃和致密玻璃的应力腐蚀现象有显著差别。他们解释这一现象是由于水这类活跃的腐蚀介质在多孔玻璃和致密玻璃之间的扩散路径差别造成的。

·p. 509·

9.10 高温力学行为

由于陶瓷材料通常是用于高温（>1000℃），因此它们在这个温度区间的力学性质对它们的使用寿命起决定作用。此外，低的热导率和断裂韧性又导致材料严重的热应力损伤。所以在这一节中将主要对这些高温力学行为的理论分析和最近的研究结果进行简要介绍。

9.10.1 热震行为

当固体表面温度从 T_1变为 T_2时，由于温度差导致的体积变化将使固体内部出现热应力。因此，材料内部的温度梯度导致了材料内部的应力梯度。对于许多陶瓷材料，这种内应力会引起严重的力学损伤以致断裂破坏。在一定温度变化下，一个平板表面的热应力可以表示为，

$$\sigma = \frac{\Phi E\alpha\Delta T}{(1-\upsilon)} \tag{9-23}$$

式中，Φ 是热应力衰减系数，E 是杨氏模量，α 是热膨胀系数，υ 是泊松比，$\Delta T = T_1 - T_2$。热应力衰减系数是反应热传导速率的参数，同 Biot 模量 β 紧密相关。而 Biot 模量 β 是材料热导率、表面热传导系数和材料几何形状的函数。对于温度变化无限快的极端情况，Φ 趋近于1。一般用引起材料破坏的临界温度变化（ΔT_c）来表征热失效的发生。这个值通常可以从临界条件 $\sigma = \sigma_{ft}$求得。当 $\Phi \approx 1$时，式(9-23)可以变形得到，

$$\Delta T_c = \frac{(1-\nu)\sigma_{ft}}{E\alpha} \tag{9-24}$$

Gibson 和 Ashby(1988)利用 E 和 σ_{ft}的关系方程（方程9-5和方程9-15）来预测密度对开孔材料热震阻力的影响，得到

·p. 510·

$$\Delta T_C = \frac{0.65\Delta T_{cs}}{\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{1/2}} \tag{9-25}$$

式中，$\Delta T_{cs} = \sigma_{fs}/[E_s\alpha_s]$，是致密材料的热震阻力。这个方程假设棱强度等于致密材料的强度，从我们前面的讨论可以知道，这样的假设肯定是不对的。方程(9-25)表明多孔材料（$\rho/\rho_s < 0.3$）具有比致密材料更好的抗热震性能，并且随着相对密度的降低，以 ΔT_c为指标的材料热震阻力增大。同前面叙述相似，σ_{fc}与材料密度和气孔尺寸有关，其依赖关系有待于

精确的分析。上面的推导也没有考虑到热传导，特别是泡沫的热传导的重要作用，而后者可能是一个十分关键的因素。例如，泡沫的热导率实际上远低于致密材料，这就导致泡沫材料比致密材料具有大的 Φ 值[式(9-23)]。正如 Gibson 和 Ashby(1988)所指出的，泡沫的热导率同诸如气孔尺寸、密度、气体热导率等多种因素有关。显然，考虑这些因素使方程(9-25)变得复杂。开气孔材料和闭气孔材料之间存在显著的差别。对于开气孔材料由于淬火介质(气体或液体)可以流进材料内部，因此它们的对流作用就十分重要。特别当这种流动速度很快时，泡沫内外的温度梯度就会被大大降低。而对于闭气孔材料，这样的流动是非常困难的，这就使得通过气体和固体的辐射及传导作用比对流作用更重要(Gibson 和 Ashby，1988)。

•p. 511•

最近有人对氧化铝-莫来石开口气孔陶瓷的热震性能进行了研究(Orenstein，1990，Orenstein 和 Green，1991)。实验研究了试样在水中淬冷后，即模拟温度快速变化情况下，压缩强度和弯曲强度的变化。图9-42是实验结果，它表明强度随 ΔT 的增加逐渐降低，而不是突然下降。其它人的研究也表明，随陶瓷中孔洞的增加，这种现象通常都能够观察到(Davidge，1979)。这表明，材料破坏是一个损伤积累而不是少数缺陷的快速扩展。后者常常出现在致密陶瓷中，表现为在临界条件下强度迅速下降。多孔陶瓷的起始损伤一般出现在 $\Delta T=200℃$到300℃范围内。由于强度的分散和强度降低的渐次性，这种初始损伤通常难以确定。用方程(9-24)计算的 ΔT 约为80℃，因此 Φ 值<1。

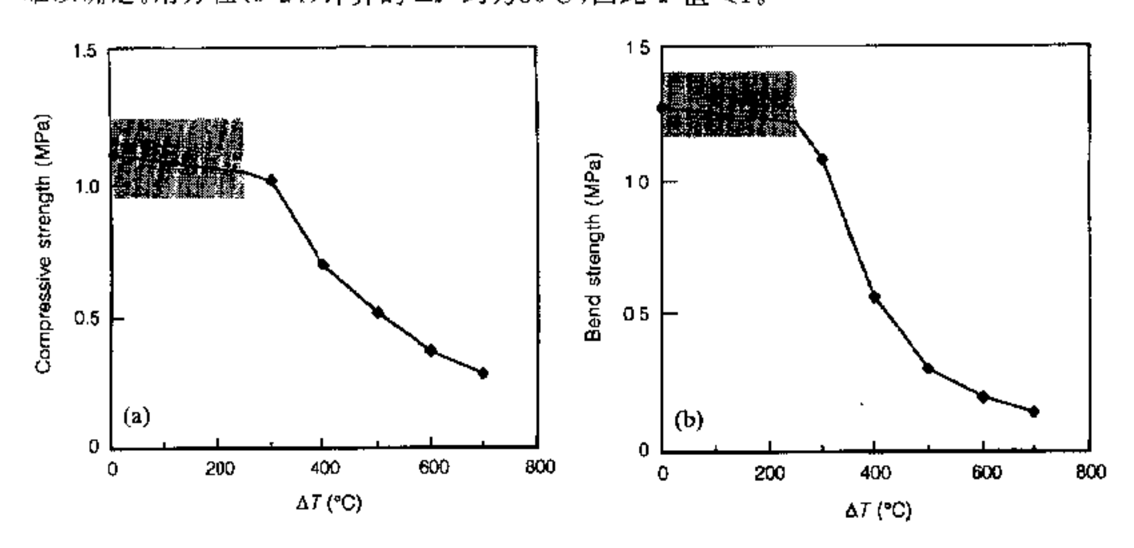


图9-42　氧化铝-莫来石开气孔材料的强度随热震幅度的增加逐渐下降。
(a)压缩强度与温度变化程度的关系；(b)弯曲强度与温度变化程度的关系

图9-43示出一种热震导致的损伤类型。损伤包括棱开裂，即裂纹数量随热震的加剧而增加(Orenstein，1990)。裂纹形貌说明裂纹是由于棱的温度梯度而不是块材温度梯度造成的。对于开口气孔材料，当淬火介质(例如水)流进材料，这种情况就很容易出现。测量所得材料的杨氏模量和剪切模量也由于热震而发生了变化(图9-44)。因此，对于这些材料可用测量弹性模量来估算损伤程度。采用无损检测方法评价应力和热疲劳的影响是非常有吸引力的，这种方法通常可以得到分布很窄的实验数据。有人用热震前后的杨氏模量估算了开口气孔材料的热震损伤(Orenstein，1990；Orenstein 和 Green，1991)。实验中，用 ΔT 来

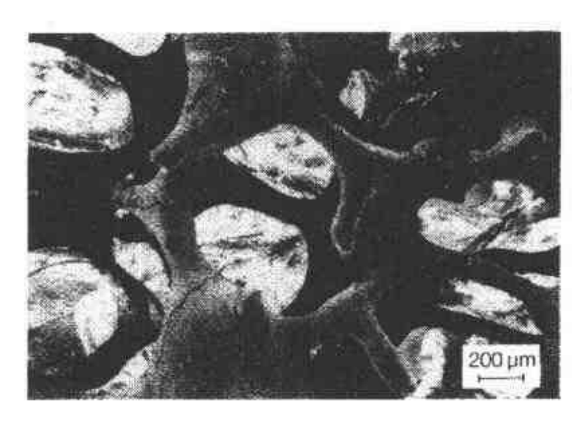


图9-43　由热震造成的典型棱损伤显微照片(Orenstein 和 Green,1991)

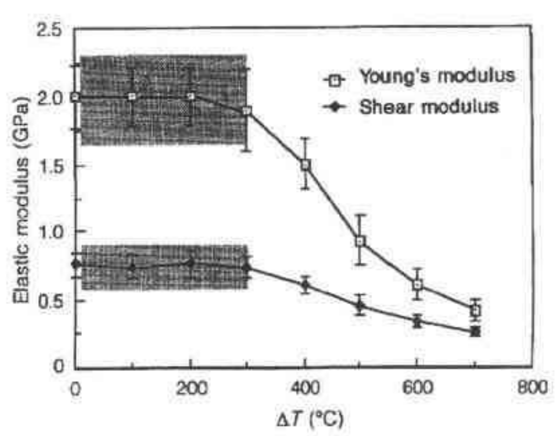


图9-44　热震时棱内引入更多的损伤,杨氏模量和剪切模量随棱损伤程度增加而降低

定义损伤的明显出现。以模量下降10%作为指标时,该值记为 ΔT_{10}。具有不同密度和气孔尺寸材料在油和水介质冷却情况下的 ΔT_{10}值如表9-8所示。实验数据表明热震阻力强烈地依赖于气孔尺寸(随气孔尺寸的增大而增大),而对密度依赖性不强(随密度增加而增加)。密度的变化与式(9-25)所预测的不符,此外冷却介质的选择也有很大的影响。

表9-8　开口气孔氧化铝-莫来石材料水冷或油冷下的抗热震性

相对密度*(%)	气孔尺寸*(mm)	ΔT_{10}(℃)	
		水	油
11	3.6	321±14	1096±157
16	3.6	379±35	1120±174
8	1.3	287±36	525±57
11	1.3	288±43	560±68
16	1.3	299±10	739±122
22	1.3	304±35	830±68
11	0.4	231±11	333±53
16	0.4	240±14	354±43

* Nominal values from manufacturer.

·p. 512·

从损伤现象和 ΔT_{10}的大小可以发现,方程(9-24)所依据的设想需要重新评定。初始结论表明在棱温度降低之前,水已经到达试样芯部,因此在棱内热应力形成之前,整体材料的温度梯度已经消失(Orenstein,1990)。因此可以假设仅考虑棱的热震阻力。所以方程(9-23)可写成

$$\Delta T_c = \frac{(1-\nu)\sigma_{fs}}{\Phi E_s \alpha_s} \tag{9-26}$$

块体材料温度梯度的消失对 Biot 模数的降低有很大的作用,因为需要考虑的试样尺寸是棱的大小而不是块材。但这种推断不能解释表9-8中的数据。方程(9-23)中的参数 Φ 在式(9-26)中仍然保留,由于棱的 β 值的降低,因此即使在急速水冷的情况下 Φ 值也可能小于1。例如,人们以为 β 随密度和气孔尺寸的增加而增加(Φ 值减少),这同表9-8所示的

数据相反。人们猜想存在其它来源的热应力，另外在冷却介质渗入到试样内部时已受到加热。对于细孔材料，流动是十分困难的，这可能使流体变热更容易。随着密度的增加，能够渗入到泡沫内部的冷却液的体积减少，而固体的热含量更高，这两者都导致有更多的热量被传向冷却液。试样中心的温度测量试验证实了这一趋势(Orenstein，1990)。因此可以得出这样的结论，热应力主要有两个来源：棱的温度梯度和冷却介质受热时导致的材料体内温度梯度。对于一定温差下，理论预测和残余弹性模量测量所得的结果相当一致。冷却介质的变热可以解释热震阻力对气孔尺寸的依赖性，但是密度的影响作用仍然不清楚。例如，尽管已经发现随着密度的增加，E 和冷却介质的受热也增加，但这同泡沫强度的增加和泊松比的降低不一致。

9.10.2 蠕变行为

Gibson 和 Ashby(1988)提出了一个方程来描述多孔材料的蠕变行为。假设棱的稳态蠕变行为可以用大多数材料中观察到的指数规律来描述，即

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_{0s}\left(\frac{\sigma}{\sigma_{0s}}\right)^n \tag{9-27}$$

式中，$\dot{\varepsilon}$和 σ 是棱的应变速率和所受应力，n，$\dot{\varepsilon}_{0s}$和 σ_{0s}是棱材料的蠕变常数。采用类似于弹性常数的推导过程，用结构孔单元理论来推导块材显微应力和应变速率的关系。对于开口气孔材料这个分析可以给出

$$\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_{0s}} = \frac{C_8}{(n+2)}\left(\frac{\rho_s}{\rho}\right)^{(3n+1)/2}\left(\frac{\sigma}{\sigma_{0s}}\frac{2n+1}{n}\right)^n \tag{9-28}$$

·p.513·

式中，n 值取决于在某一应力和温度范围起控制作用的蠕变机制。方程(9-28)表明泡沫的蠕应变速率具有和棱材料相同的应力依赖性，但对相对密度的依赖关系与 n 的大小有关。例如，在陶瓷材料中通常发现扩散蠕变时，$n=1$。这种情况下，泡沫的应变速率线性依赖于应力和$(\rho/\rho_s)^2$。因此多孔材料的应变速率将远大于致密棱材料的蠕变速率，但材料具有更高的蠕变破坏的应变量。

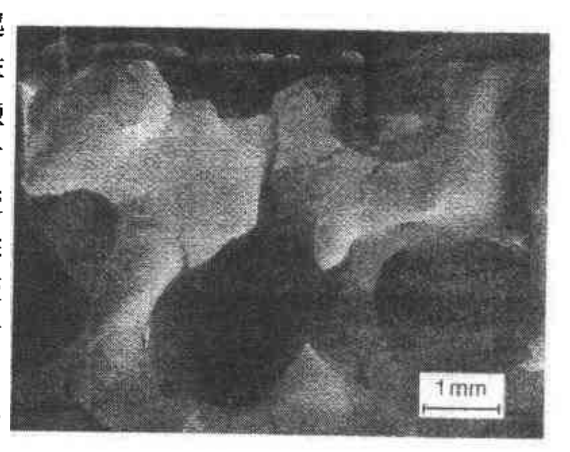


图9-45 多孔陶瓷在高应变水平下的蠕变裂纹，裂纹形貌表明甚至在轴向力作用下棱即产生弯曲变形

Goretta 等(1990)发现在1200℃之上时蠕变机制变得重要，开口气孔氧化铝-莫来石材料的强度和断裂韧性都会下降。蠕变试验表明变形机制低应力状态下是线性粘性流动，这同多晶致密氧化铝蠕变中应力参与的扩散过程($n=1$)是一致的。有限的试验数据表明，密度指数估计是1.8，这比当 $n=1$时方程(9-28)给出的值略低。在高应力状态下可以观察到应变速率变大，这同多孔材料中蠕变裂纹的出现有关。这些裂纹可以从图9-45中看出，它同致密陶瓷在弯曲蠕变情况下的损伤情况相似。

9.11 结　　语

基于各种各样科学的和技术的原因，有必要对多孔陶瓷的物理性能进行研究，这一章中涉及了这类陶瓷的一部分：气孔状多孔陶瓷。这类陶瓷具有开口气孔、闭口气孔、固体泡沫和蜂窝等形状。多孔陶瓷多种多样的性能使它们在非结构方面有许多应用，但正如这一章所叙述的，它们也可应用在结构领域。在需要最小重量但最大的刚度和强度的情况下，多孔陶瓷可以通过有效的结构设计在某些受载模式下胜过理论密实材料。多孔陶瓷这些优点也可以进一步在复合材料系统中得到发挥，例如用作夹层板的芯部或用于纤维补强材料的基体中。

·p.514·

Gibson 和 Ashby 的工作建立了多孔陶瓷力学行为的基础。这些研究假设简单的孔单元来模拟整个多孔材料的变形过程。这些研究还假设复杂形状可以用简单的几何常数来描述。最近开口气孔陶瓷弹性、韧性、拉伸行为的试验研究表明，实验结果同理论分析，特别是密度依赖性相一致。但实际上开口气孔陶瓷几何常数的测量值通常低于 Gibson 和 Ashby 的建议值。为了能够对多孔陶瓷进行理论分析，关键是对泡沫的介观和显微结构和组成三维介观结构的单个棱的物理性能能够有较为深入的了解。因此能够定量地测量这些材料的结构，特别材料结构随密度和气孔尺寸的变化就显得非常重要。在某些情况下，非理想的结构特征，如棱裂纹和开口气孔材料中的气孔面壁会对材料的宏观力学性能有很大影响。

只有在能够测量棱性能的情况下理论分析才可能。棱强度是确定脆性开口气孔泡沫韧性和拉伸强度的关键因素，本文给出了测量这些性能的技术，对于脆性开孔材料，棱强度随气孔尺寸增大有可能增大，也有可能降低。闭气孔材料的实验数据非常少，但数据分析表明闭口气孔材料可能会比开口气孔材料具有更好的结构优势。多孔泡沫的拉伸强度对介观和显微尺度的缺陷都非常敏感。市售开口气孔材料的介观缺陷接近于它们的理论极限(即气孔尺寸)，但可以确信在显微结构尺度上仍有较大改进余地。棱强度数据表明1GPa 的强度是容易达到的，这可以是整个开口气孔陶瓷的强度和韧性提高两倍，在有些情况下，可以达到一个数量级。这样的改善对陶瓷制备领域的科学家提出了挑战。

尽管拉应力条件下的脆性裂纹扩展是多孔陶瓷的一个关键特征，这些材料中仍会出现损伤积累。在压缩载荷作用下，达到最大载荷前，材料会出现一定的损伤，压缩行为还对载荷作用的均匀性敏感，在某些情况下，理论分析并不能描述试验观察到的性能。此外很明显，棱强度变化对断裂过程和小裂纹(约等于气孔尺寸)行为的作用有待于更全面了解。热震和高温时的损伤机制也十分重要，此时会出现大量的蠕变开裂。考虑到热应力，开口气孔陶瓷比闭气孔陶瓷具有更多的优越性。这是由于连通的气孔使热流流动容易，导致整个材料的温度梯度迅速下降。

9.12 致　　谢

本工作受到国家科学基金资助(DMR-8818908)。作者对帮助过本工作的材料科学与

工程系的学生和工作人员表示感谢。特别感谢 Chuong Dam, Ken Goretta, Bob Orenstein, Hiroshi Hagiwara, Dave Price, Sam Salamone 和 Eric Van Voorhees 对本工作在技术上的支持和有益的讨论。

9.13 参考文献

Anderton, G. E. (1975), *J. Appl. Polym. Sci. 19* 3355–3359.

Ashby, M. F. (1983), *Metall. Trans. A14A*, 1755–1769.

Ashby, M. F. (1989), *Acta Metall. 37, 5*, 1273–1293

Ashkin, D., Haber, R. A., Wachtman, J. B. Jr. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 3376–3381.

Brezny, R. (1990), PhD Thesis, The Pennsylvania State University.

Brezny, R., Green, D. J. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 1145–1152.

Brezny, R., Green, D. J. (1990a), *Acta Metall. Mater. 38*, 2517–2526.

Brezny, R., Green, D. J., (1990b), *J. Mater Sci. 25*, 4571–4578.

Brezny, R., Green, D. J. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 1061–1065.

Brezny, R., Green, D. J., Dam, C. Q. (1989), *J. Ceram. Soc. 72*, 885–889.

Chan, R., Nakamura, M. (1969), *J. Cell. Plast. 5*, 112.

Dam, C. Q. (1988), M.S. Thesis, The Pennsylvania State University.

Dam, C. Q., Brezny, R., Green, D. J. (1990), *J. Mater. Res 5*, 163–171.

Davidge, R. W. (1979), *Mechanical Behavior of Ceramics*. Cambridge: Harvard University Press, pp. 118–131.

Fowlkes, C. W. (1974), *Intl. J of Fract. Mech. 10*, 99–108.

Gent, A. N., Thomas, A. G. (1959), *J. Appl. Polym. Sci. 1*, 107–113.

Gibson, L. J., Ashby, M. F. (1982), *Proc. R. Soc. London, Ser. A 382*, 43–59.

Gibson, L. J., Ashby, M. F (1988), *Cellular Solids: Structure and Properties*. New York, Pergamon Press.

Goretta, K. C., Brezny, R., Dam, C. Q., Green, D. J., De Arellano-Lopez, A. R., Dominguez-Rodriguez, A. (1990), *Mater. Sci. Eng. A124*, 151–158.

Green, D. J. (1984), *Industrial Materials Science & Engineering:* Murr, L. E. (Ed.). New York: Marcel Dekker, Inc., pp. 123–143.

Green, D. J. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68*, 403–409.

Green, D. J., Hoagland, R. G. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68*, 395–398.

Green, D. J., Brezny, R., Nader, C. (1988), *Mat. Res Soc. Symp. Proc. v. 119*, Pittsburgh, pp. 43–48.

Green, D. J., Nader, C., Brezny, R. (1990), *Sintering of Advanced Ceramics:* Handwerker, C. A. et al (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 347–356.

Hagiwara, H. (1986), M.S. Thesis, The Pennslyvania State University.

Hagiwara, H., Green, D. J. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 811–815.

Hengst, R. R., Tressler, R. E. (1983), *Chem. and Concrete Res. 13*, 127–134.

Hobbs, S. Y. (1977), *J. Appl. Phys. 48*, 4052–4057.

Huang, J. S., Gibson, L. J. (1990), submitted to *Acta Metall. Mater.*

Kendall, K., Alford, N. McN., Birchall, J. D. (1987), *Proc. R. Soc. London A412*, 269–283.

Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlman, D. R. (1976), *Introduction to Ceramics*. New York: John Wiley & Sons, p. 777.

Lackey, W. J., Stinton, D. P., Cerny, G. A., Schaffhauser, A. C., Fehrenbacher, L. L. (1987), *Adv. Ceram. Mater. 2*, 24–30.

Lakes, R. S. (1986), *Int. J. Solids Structs. 22*, 55–63.

Lakes, R. S. (1987), *Science* 235, 1038–1040.

Lakes, R. S. (1991), *Trans. ASME, J. Engg. Mater. Tech. 113*, 148–155.

Lange, F. F., Miller, K. T. (1987), *Adv. Ceram. Mater. 2*, 827–831.

Lederman, J. M. (1970), *J. Appl. Polym. Sci. 15*, 693–703.

Maiti, S. K., Ashby, M. F., Gibson, L. J. (1984a), *Scripta Metall. 18*, 213–217.

Maiti, S. K., Ashby, M. F., Gibson, L. J. (1984b), *Acta Metall. 32*, 1963–1975.

Matonis, V. A. (1964), *SPE Journal*, 1024–1030.

Mecholsky, J. J., Freiman, S. W., Rice, R. W. (1976), *J. Mater. Sci. 11*, 1310–1319.

Meiser, M. D., Tressler, R. E. (1981), *Am. Ceram. Soc. Bull. 60*, 901–905.

Menges, G., Knipschild, F. (1975), *Polym. Eng. Sci. 15*, 623–627.

Morgan, J. S., Wood, J. L., Bradt, R. C. (1981), *Mater. Sci. Eng. 47*, 37–42.

McIntyre, A., Anderton, G. E. (1975), *Polymers 20*, 247–253.

McLaughlin, L. M., Kite, H. T. (1970), *Oak Ridge Document #Y-SB-10* (Rev. 1).

Orenstein, R. M. (1990), M.S. Thesis, The Pennsylvania State University.

Orenstein, R. M., Green, D. J. (1991), submitted to *J. Am. Ceram. Soc.*

Patel, M. R., Finnie, I. (1970), *J. Mater. 5*, 909–932.

Price, D. A. (1990), M.S. Thesis, The Pennsylvania State University.

Schmitt, C. R. (1970), *Materials Research and Standards 10*, 26–28.

Sherman, A. J., Tuffias, R. H., Kaplan, R. B. (1990), *Bull. Am. Ceram. Soc. 70*, 1025–1029.

Stevens, K. K. (1979), *Statics and Strength of Materials*, Prentice-Hall Inc., N.J.

Van Voorhees, E. J. (1990), M.S. Thesis, The Pennsylvania State University.

Verweij, H., deWith, G., Keeneman, D. (1985), *J. Mater. Sci. 20*, 1069–1078.

Weibull, W. (1951), *J. Appl. Mech. 18*, 293–297.

Wu, M. (1990), PhD. Thesis, The Pennsylvania State University.

Zhang, J. (1989), *Private Communication*.

Zhang, J., Ashby, M. F. (1989), *Cambridge University Engineering Department Report* #CUED/C-MATS/TR 158.

Zwissler, J. G., Adams, M. A. (1983), in: *Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 6:* Bradt, R. C., Evans, A. G., Hasselman, D. P. H., Lange, F. F. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 211–241.

一般阅读资料

Cellular Materials

Almgren, Jr. F. J., Taylor, J. E. (1976). *Sci. Am. 235, 1*, 82.

Ashby, M. F. (1983), *Metall. Trans. A 14 A*, 1755–1769.

Gibson, L. J., Ashby, M. F. (1988). *Cellular Solids: Structure and Properties*. New York: Pergamon Press.

Sieradzki, K., Green, D. J., Gibson, L. J. (Eds.) (1991), *Mechanical Properties of Porous and Cellular Materials, Materials Research Symposium Proceedings*, Vol. 207, edited by Materials Research Society.

Stevens, P. S. (1974). *Patterns in Nature*. Boston, MA: Little and Brown.

Thompson, D. W. (1961), *On Growth and Form*, abridged edition: Bonner, J. T. (Ed.). Cambridge: Harvard University Press.

Wainwright, S. A., Biggs, W D., Curry, J. D., Gosline, J. M. (1976), *Mechanical Design in Organisms*. Princeton, NJ: Princeton University Press.

Fracture of Brittle Materials

Davidge, R. W. (1979), *Mechanical Behavior of Ceramics*. Cambridge: Harvard University Press.

Evans, A. G. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73, 2*, 187 206.

Gordon, J. E. (1978), *Structures or Why Things Don't Fall Down*. New York: Plenum Press.

Lawn, B. R., Wilshaw, T. R. (1975). *Fracture of Brittle Solids*. Cambridge: Harvard University Press.

10 高温工程陶瓷

Katsutoshi Komeya

Department of Materials Chemistry, Yokohama National University, Yokohama, Japan

Minoru Matsui

Materials Research Laboratory, Research and Development Laboratories,

NGK Insulators Ltd., Nagoya, Japan

（谭寿洪译　郭景坤校）

目录

符号与缩语表

A	常数
a	缺陷尺寸
a_0	原子半径
C	内裂纹半长度
C_s	常数
E	杨氏模量
F	Weibull 分布函数
f	频率
H	热焓
K_1	应力强度因子
K_{IC}	断裂韧性或临界应力强度因子
m	Weibull 模数
n	常数
N	循环疲劳断裂次数
P	Larson-Miller 参数
R	应力比率
T	绝对温度
T_c	抗热震温度
T_{cg}	静态疲劳寿命或等价时间
t_f	失效时间
t_r	蠕变断裂时间
t_s	寿命
V_e	有效体积
Y	几何因子
γ	热力学表面能
γ_{gb}	晶界能
γ_f	断裂能
γ_{sv}	固态与气态之间的表面能
σ	材料中任意点的应力
σ_a	外加应力；应力幅度

σ_e　交变疲劳应力/强度

σ_f　断裂强度

σ_g　Griffith 模型的强度

σ_i　起始缺陷时的固有强度

σ_m　平均应力

σ_{max}　最大应力

σ_s　静态疲劳强度

σ_t　抗张强度

σ_{th}　理论强度

σ_u　位置函数

σ_θ　Weibull 分布函数

CMC　陶瓷基复合材料

CVD　化学气相沉积

CVI　化学气相渗透

FGM　梯度功能材料

FRC　纤维补强陶瓷

FRM　纤维增强金属

FRP　纤维增强塑料

GPS　气压烧结

HIP　高温热等静压

LPG　液化石油气

MAS　铝硅酸镁

PAN　聚丙烯腈

PLS　无压烧结

PLZT　$(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$

PSZ　部分稳定氧化锆

PZT　$Pb(Zr,Ti)O_3$

RT　室温

SEM　扫描电子显微镜

TEM　透射电子显微镜

TZP　四方氧化锆多晶体

ZTA　氧化锆增韧氧化铝

• p. 520 •

10.1 引　　言

陶瓷材料的热稳定性、耐腐蚀和耐磨损方面的性能通常优于金属。但由于它们的脆性，至今仅应用于静态环境下的结构件。高温工程陶瓷定义为“能在高温、一定应力、较高氧化以及腐蚀气氛介质下使用的陶瓷”。由于陶瓷的原子结合和化学键的结构，因此决定了每一种陶瓷具有许多重要的优良性能。

工程陶瓷可以分为氧化物与非氧化物两类，见表 10-1。典型的氧化物陶瓷是氧化铝(Al_2O_3)、氧化锆(ZrO_2)、莫来石($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、堇青石以及钛酸铝等陶瓷。非氧化物工程陶瓷是由含碳陶瓷、氮化硼(BN)、氮化铝(AlN)、氮化硅(Si_3N_4)——包括 Sialon、碳化硅(SiC)以及一些硼化物等陶瓷组成。最近陶瓷基复合材料(CMCs)发展极快，它是由陶瓷细粉、陶瓷晶须和陶瓷长纤维补强(见 13 卷第 5 章)。图 10-1 也列出了工程陶瓷的分类及发展趋势，其中新的梯度功能材料(FGMs)由于临界工艺和分析方法的进展也得到飞速发展。本章首先介绍这些陶瓷性能要求，然后是各种氧化物、非氧化物陶瓷及其复合材料。较为详细介绍硅基陶瓷——氮化硅和碳化硅陶瓷，这类陶瓷被认为高温结构应用的最好材料。

表 10-1　工程陶瓷

氧化物	性　能
氧化铝	耐热、耐腐蚀、耐磨损
氧化锆	高断裂韧性、绝热
堇青石	低热膨胀系数、极好的抗热震性
钛酸铝	低热膨胀系数、绝热、极好抗热震性
莫来石	耐热、耐腐蚀
氧化物复合材料	高断裂韧性、高强度
非氧化物	
氮化硅	高断裂韧性、高强度、极好抗热震性、耐磨损
六方氮化硼	耐磨蚀、极好抗热震性、极好的润滑性
立方氮化硼	非常高的硬度、极好热传导体
氮化铝	耐热、高热传导体
碳化硅	耐热、耐腐蚀、耐磨损、高热导体
石墨	耐热、耐腐蚀、极好的润滑性
金刚石	极高的硬度、极好的热传导体
复合材料	高断裂韧性、高强度

• p. 521 •

10.2　材料性能要求

工程陶瓷的性能要求是由工作温度、外加应力和所处的环境所决定。抗热震性与断裂韧性也是重要的参数，还有成型，材料的连接以及制作成本的降低等临界条件。例如，透平转子的制备中主要要求是在 1000℃的工作温度中转子的强度、韧性、抗氧化性、复杂形状的成型以及可能的最低价格。尤其是转子的成型技术必须优先发展。图 10-2 是在不同的

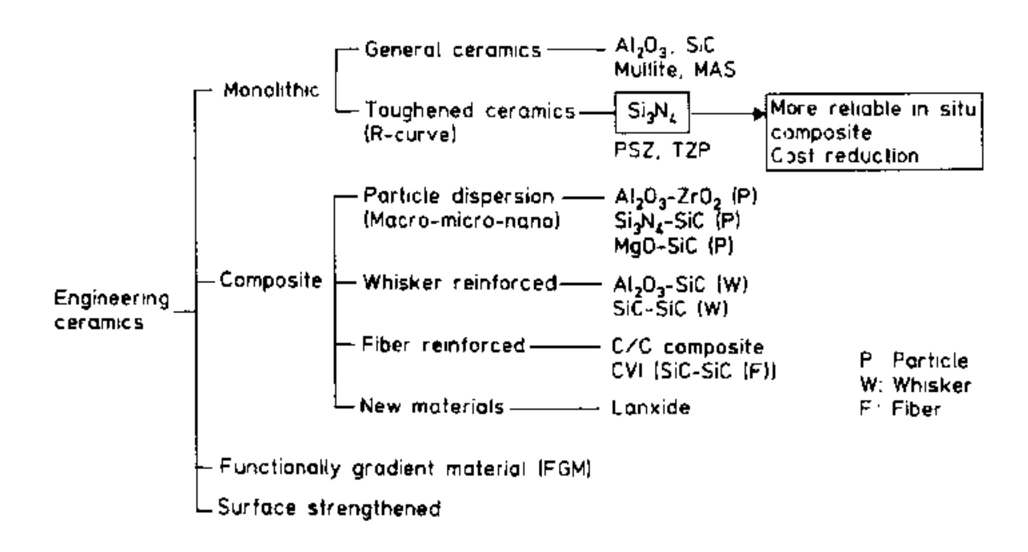


图 10-1 工程陶瓷

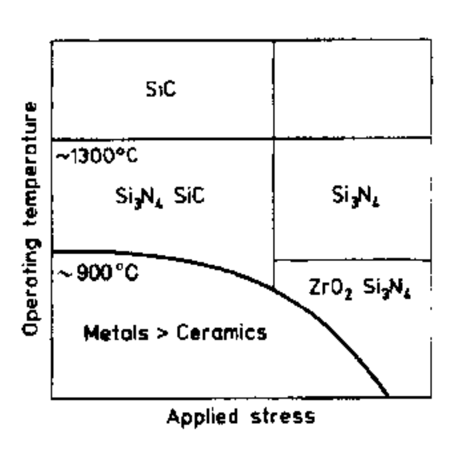


图 10-2 特殊使用条件的候选材料

使用温度与应力状态下的合适的候选材料。有许多的应用场合就需要不同的制备工艺。就像另一类电子陶瓷、磁性陶瓷一样有许多不同的制备工艺,像透平转子可以采用注射成型与浇注成型二种成型工艺,轴承中的减摩球则采用模压成型。这种情况完全不同于电子陶瓷,像基片和封装的主要制备工艺是流延或挤压成型工艺。工程陶瓷的潜在应用是千变万化的,因此这类材料的发展过程是非常复杂。每一个应用就需要发展一个工程,就需要适当的资金。另一个问题是脆性问题,这些脆性必须了解与克服,此时断裂强度与可靠性就是一个很重要的性能。众所周知,材料的强度取决于显微结构。如果像气孔、裂

表 10-2 工程陶瓷的性能评价要求

弹性性能	杨氏模量 [R-1602 (RT), R-1605(HT)][a],泊松比,剪切模量
热性能	热膨胀系数,热导体 [R-1611][a], 比热 [R-1611][a], 发射率软化温度
强度	弯曲强度 [R-1601(RT); R-1607(RT)][a], 剪切强度 [R-1608][a], 断裂韧性 [R-1607 (RT)][a], 折裂功,冲击强度,抗热震性。弯曲强度,统计评价
疲劳	疲劳寿命,慢裂级生长,蠕变[R-1612]
摩擦与摩损	硬度 [R-1610(RT)][a], 摩擦系数,耐磨性 [R-1613][a], 腐蚀性,可加工性
腐蚀	氧化性 [R-1609][a], 腐蚀性 [R-1614]
其它	非破坏性评价,残余应力,青面粗糙度,氮化硅粉末的化学分析

a [R----(--)];[JIS No. (温度)]。

纹、缺陷、夹杂等缺陷存在于材料中,它们就起到断裂源的作用。随后产生的强度值的范围就取决于缺陷的分布与工艺过程,也包括原料粉体的特性。对工程陶瓷来说特别重要的

是，建立最小分散性的力学性能的工艺条件。

• p. 522 •

当然对制备与应用来说还有许多其它性能要求与评价标准。表 10-2 列举了许多工程陶瓷的性能和评价标准。近 10 年中日本已经发表 14 种有关的日本标准。

10.3 陶瓷的力学性能

为了更好地了解陶瓷的性能，表 10-3 中列出了陶瓷与金属之间力学性能的差别。力学性能之间本质差别是化学键的连接，名义上大多数金属是金属键而陶瓷是离子键或共价键结合。例如氧化铝和氧化锆主要是离子键结构，而氮化硅与碳化硅则是典型的共价键结构。因此陶瓷材料直到熔点的一半温度还呈现出脆性断裂而无塑性形变。在低温时，由

表 10-3　金属与陶瓷之间性能差别

性能	陶瓷	金属
密度	S	L
杨氏模量	L	S
热膨胀系数	S	L
硬度	L	S
室温强度	M－L	L
高温强度	M	S
形变性	SS	L
冲击强度	S	L
断裂韧性	S	L
耐热性	L	S－M
氧化性/腐蚀性	L	S－M
耐磨性	L	S
可加工性	S	L

* L>M>S>SS(L：大，M：中，S：小，SS：差)。

于陶瓷中具有复杂的晶体结构（大的伯格斯矢量）和较大的 Peierls 应力（由共价键和离子键造成）而约束了位错的增加和移动，因此不会发生塑性形变。详细内容见第6卷第2章。人们清楚地记得陶瓷的断裂对微缺陷，诸如气孔、裂纹、加工缺陷和残余应力是非常敏感的。本卷第7章已详细介绍了这些缺陷对强度的影响以及为什么材料强度总要比理论值要低许多的原因。

• p. 523 •

一个理想固体的断裂强度是由键合及键的排列本质所决定。材料的理论强度(σ_{th})可由方程(10-1)计算，从公式可知，材料的理论强度与应变能的释放率，与新生二个断裂表面所需的键合断裂能有关，即

$$\sigma_{th} = \left(\frac{\gamma E}{a_0}\right)^{1/2} \tag{10-1}$$

γ 是热力学表面能，E 是杨氏模量，a_0是原子半径。

如果用100 $J \cdot m^{-2}$的表面能，约为1/10的杨氏模量，经计算氧化铝的理论强度值大约为5000MPa，而实际能够用的氧化铝陶瓷的强度仅200－300MPa。强度的降低是由于缺陷

的存在。这可以用 Griffith 缺陷模型的公式来解释

$$\sigma_g = \left(\frac{2\gamma E}{C}\right)^{1/2} \tag{10-2}$$

式中,C 是内裂纹半长度。可是由 Griffith 模型导出的强度(σ_g)值要比实际值低得多。因此一个修正的 Griffith 方程已经用于材料与应用研究(Davidge 和 Evans,1970):

$$\sigma_f = \frac{1}{Y}\left(\frac{2\gamma_i E}{C}\right)^{1/2} \tag{10-3}$$

$$= \frac{1}{Y}\frac{K_{1C}}{C^{1/2}} \tag{10-4}$$

式中,γ_i 为断裂能(通常 $\gamma_i \gg \gamma$),K_{1C}为断裂韧性或临界强度因子,C 为裂纹大小,Y 为形状几何因子。此时缺陷的大小不仅是裂缝而且是晶粒、气孔以及夹杂物的最大尺寸。从方程(10-4)几乎可以看出,具有较高 K_{1C}的陶瓷材料对裂纹大小并不敏感。工程陶瓷对力学性能的要求取决于实际的应用工况条件。像透平转子对材料要求高强度、高韧性和极好的抗热震性能,此外对几何形状的正确性与连接技术也要求较高。抗磨轴承部件还需要极好的耐磨损性能,最小的缺陷,极好的加工性和研磨性。人们应该特别记住:工程陶瓷需要不同的性能和不同的成型技术,而且在价格上是可以与金属材料相竞争,这点上与其它陶瓷像陶瓷基片和铁氧体不一样。

近年来人们发现一些像氮化硅单相陶瓷呈现出非线性断裂特性。因此,非线性断裂力学近年来发展较快(参阅本卷第6章)。

10.4 氧化物

10.4.1 高温工程应用的氧化物陶瓷

在正常的气氛中氧化物陶瓷具有较高的稳定性,比非氧化物陶瓷更易制备成部件,因此氧化物有利于商品化。众所周知,大多数传统陶瓷是氧化物。通常作为结构陶瓷的水泥、玻璃以及耐火材料,其主要组成是氧化物(参阅本卷第2章)。氧化物陶瓷也可以作为高温工程陶瓷。例如氧化铝、氧化锆、堇青石、钛酸铝、氧化镁和氧化钙陶瓷。此类陶瓷的基本性能见表10-4。每一种氧化物陶瓷都具有典型的特性,但所列举的陶瓷中最适合作为高温工程用的氧化物陶瓷是氧化铝、氧化锆、莫来石、堇青石和钛酸铝等陶瓷。其中氧化铝陶瓷由于它具有较高的化学稳定性和能够接受的价格,因此它是进入商品最多的高温应用的陶瓷。

表10-4 氧化物陶瓷的性能

性能	单位	BeO	MgO	Al_2O_3	莫来石	堇青石	Zircon
密度	g/cm^3	2.8	3.56	3.6—3.9	3.1	2.2	3.7
杨氏模量	GPa	350	350	310—390	100	—	170
抗弯强度	MPa	175	140	320—500	180	100	160
热传导率	W/(m·K)	250	42	17—31	4.2	1.5	5
热膨胀系数	10^{-6}/°C	8	13	7.0—8.5	4.4	2.8	4.8
电阻率	Ω·cm	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$

·p. 524·

10.4.2 氧化铝陶瓷

氧化铝有许多结晶形态，其中刚玉结构的六方 α-氧化铝(更详见于第1和第2章)的热与化学稳定性最好。通常氧化铝是指 α-氧化铝。与共价键的氮化硅、碳化硅相比，氧化铝是离子键与共价键混合型的晶体结构。它具有较低的生成自由能，熔点为2050℃、密度3.99，单晶氧化铝是透明的。

氧化铝的原料一般是从铝矾土($Al_2O_3 \cdot H_2O$ 或 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)分解而得。在170℃的高压釜中用 NaOH 水溶液分解铝矾土，然后从含有氧化铝的过饱和滤液中析出 $Al(OH)_3$。析出的 $Al(OH)_3$ 经1100℃煅烧后就获得 α-Al_2O_3。煅烧温度在900℃前形成 γ-Al_2O_3，超过1000℃为 α-Al_2O_3。它的结构极为稳定。此方法得到的 α-Al_2O_3粉末可以进一步粉碎为细粉和提高纯度。最近又发展了一种制备高纯、超细氧化铝粉体的新工艺。它是由铝的醇盐或铝的有机化合物分解而成。用此粉料可制得较高级的部件与薄膜，但相应的价格也较高。

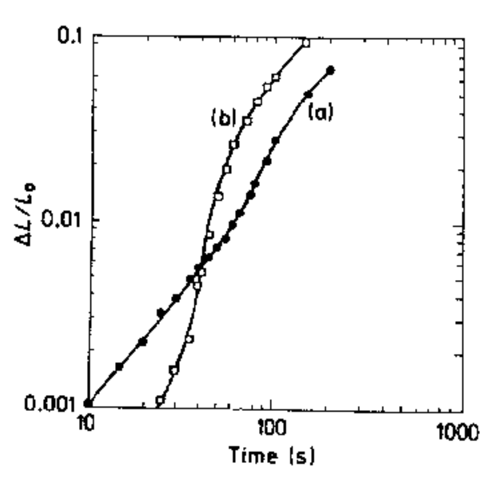


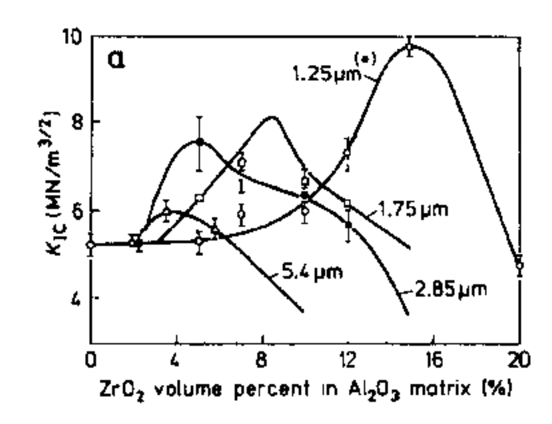
图10-3　在1535℃下烧结的氧化铝致密化曲线(a)Al_2O_3；(b)Al_2O_3-0.1wt%MgO

由于氧化铝的离子性较高，因此是一种可烧结的材料，通过无压烧结工艺就可以使之完全致密化。虽然在烧结过程会出现晶粒长大，但添加少量 MgO 可以阻止晶粒长大。图10-3表明0.1wt%MgO 添加剂就会对氧化铝致密化产生的影响(Jorgenson，1965)。表10-5总结了氧化铝陶瓷的典型性能。

·p. 525·

氧化铝陶瓷突出的性能是耐热性、电绝缘性、硬度、化学稳定性、易产品化以及价格低廉。近50年来，它得到了极为广泛的应用。在高温工程方面的应用可以制成高温用的管、板、模具，钠灯的透明管，耐磨件如导轮与喷嘴，机械密封件和切削刀具。但这种材料的低韧性，抗热震和高温强度较差，使用上也受到限制。近年来此类材料的研究工作集中在如何改善它的韧性，一般的改善方法是添加粒子或晶须等第二相的方法。用热压或热等静压的工艺制得的 Al_2O_3-TiC 陶瓷，已用作为刀具材料(Tanka，1973，Yamamoto，1987)。氧化铝中添加 TiC_2也可以阻止晶粒生长并改善热传导率。表10-6列出 Al_2O_3-TiC 陶瓷产品级别的典型性能。为了比较同时也列出氧化铝陶瓷的数据。近年来也研究了 Al_2O_3-SiC 晶须复合材料，它可以改善氧化铝的韧性与强度(Becker 和 Wei，1984；Wei 和 Becher，1985)，在10.6.3章中将介绍。

对氧化锆粒子弥散强化与增韧氧化铝的典型研究结果列子图10-4(Claussen 等，1977)。由于氧化锆从四方相向单斜相相变面形成的微裂纹吸收弹性应变能使韧性增加。图中同时可以观察到粒子大小对增韧的影响。材料的三点弯曲强度可达到1000MPa，韧性达10MPa·$m^{1/2}$。最近流行的研究活动是纳米复合材料方面。



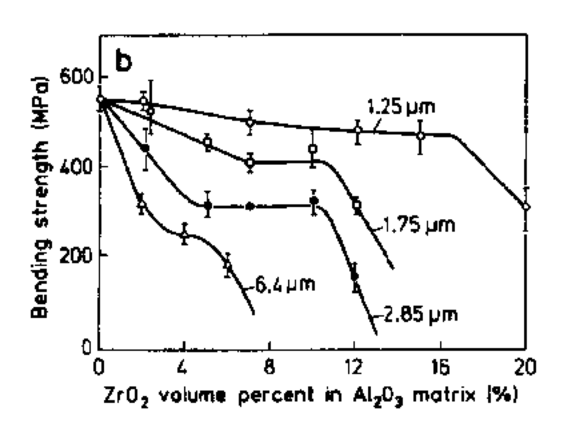


图10-4 Al_2O_3-ZrO_2陶瓷中ZrO_2含量对强度影响（*）ZrO_2粒子大小

表10-5 氧化铝陶瓷的典型性能

性能	单位	热压烧结	单晶
纯度	%	99.5—99.9	100
密度	g/cm²	3.9—3.98	3.99
气孔率	%	<0.1	0
杨氏模量	GPa	380—400	420
泊松比	—	0.22	0.25
弯曲强度 RT	MPa	250—550	70
1000℃		380	
Knoop 硬度	GPa	23	22
热传导体	W/mK	35	36
热膨胀系数	10^{-6}/℃	7.8—8.1	5.3
比热	kcal/(kg·℃)	0.2	0.18
电阻体	Ω·cm	10^{14}	10^{16}

表10-6 Al_2O_3和Al_2O_3-TiC 陶瓷的性能

	密度 (g/cm³)	晶粒大小 (μm)	抗弯强度 (MPa)	断裂韧性 (MPa/m$^{1/2}$)	维氏硬度 (GPa)	抗压强度 (MPa)	抗热震性 (℃$^{-1}$)
Al_2O_3系统	3.9—4.0	2—3	500—700	3.0—3.2	20	4000	200
Al_2O_3—TiC 系统	4.1—4.2	1—2	700—800	4.0—4.2	21.5	4500	350

10.4.3 氧化锆陶瓷

氧化锆的分子式是ZrO_2。它具有极高的熔点——2700℃，通常用于耐火材料。它的使用受到特有的相变所限制。此种相变过程有三个阶段：

$$\text{单斜结构} \underset{900℃}{\overset{1170℃}{\rightleftharpoons}} \text{四方结构} \overset{2370℃}{\longleftrightarrow} \text{立方结构}$$

(5.56g/cm³)　　　(6.10g/cm³)

当四方结构向单斜结构相变时体积会产生4.6Vol%变化，如果此类材料未经改性的话，就会引起裂纹或其它严重的变化。当Y_2O_3，CaO等添加剂等进入晶体结构中，就可以在低温下仍保持高温时的立方相结构，见ZrO_2-Y_2O_3相图(图10-5)(Lange，1982)。从这些相关系得到的氧化锆称之为"稳定氧化锆"。它是重要的固体电解质材料，具有高度的离子

键结合并是 CaF_2型的立方晶体结构(详见14章)。氟化钙型晶体结构是一种面心立方结构,即阴离子在它形成的八个四面体的中心,在内部八面体中有一个大的开放空间(详见第1章的“晶体结构”一节)。因此,所形成的一个简立方体的阴离子的扩散要比阳离子扩散容易。据此,阴离子造成的缺位要比通常由添加剂和温度升高所产生的缺位要多得多。另一种是部分稳定氧化锆(Garvie 等,1975),其缩写是 PSZ。此时由于应力诱导致使四方相向单斜相 ZrO_2类似于马氏体转变,在裂纹尖端吸收能量,从而改善断裂能(γ_i)与断裂韧性(K_{1c})。利用这种相变效应就发展出表10-7中列出的增韧陶瓷。人们称此为“应力诱导”相变。它的出现就引起结构陶瓷材料的高韧性的引人注目的发展。PSZ 的结构如下述。立方结构的氧化锆是由添加一定的 CaO 或 Y_2O_3在高温下合成的,如在对四方相是稳定的温度下退火,则会有少量的四方晶体析出,此时就会产生立方和四方的混合结构。其中立方结构部分是稳定的。Ca(Y)固溶体的化学式是[Zr,Ca(Y)]O_{2-x},由于氧晶格空穴的存在就会产生 O^{2-}离子的迁移,此时该材料就具有固体电解质的性能,它可以用于氧传感器(氧浓差电池)(参见第7章)。此外,由于它的高韧性,也有希望用于工程部件。如在第7章中讨论的那样。由于增韧氧化锆陶瓷的断裂韧性对温度的敏感性,从而限制了它在高温下用作工程陶瓷。

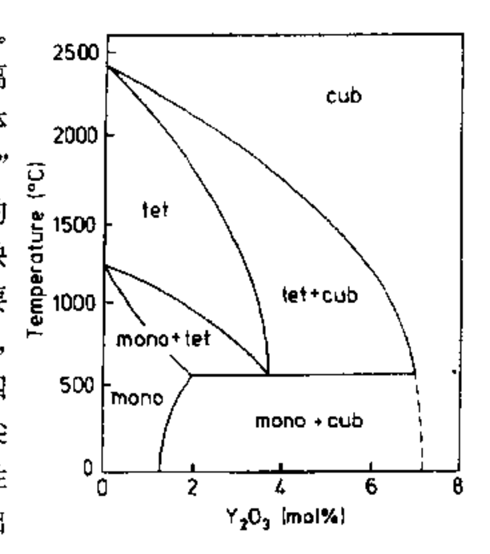


图10-5 ZrO_2-Y_2O_3系统的相图 cub＝立方,tet＝四方,mono＝单斜

·p. 527·

表10-7 PSZ 陶瓷性能

性能	单位	数值
密度	g/cm²	5.8－6.05
弯曲强度 (RT*)	MPa	750－1300
杨氏模量	GPa	150－220
断裂韧性	$MPa\cdot m^{\frac{1}{2}}$	7－14
热膨胀系数 (RT-1000℃)	GPa	15
热传导体 (RT)	10^{-6}/℃	8.7－11.4
电阻体 (RT)	W/(m·K)	1.9－3.4
	Ω·cm	＞10^{10}

* RT:室温。

TZP(四方氧化锆多晶体)主要由亚稳定的细晶四方相组成,最近也研究出。另一种增韧陶瓷——ZTA(氧化锆增韧氧化铝)具有很高的抗弯强度,可以超过2000MPa。根据式(10-14),强度正比于 K_{1c},但是 Swain 认为增韧氧化锆中由于相变机理限制了可能获得的强度(图10-6)。这就意味着,当比临界应力更大的应力作用于裂纹尖端时,就会出现四方相向单斜相的转变(*t-m*),此时尽管有较高的 K_{1c},但强度受到限制。

10.4.4 莫来石陶瓷

在 Al_2O_3-SiO_2系统中(图10-7),莫来石($3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$)是唯一稳定化合物。通过加热

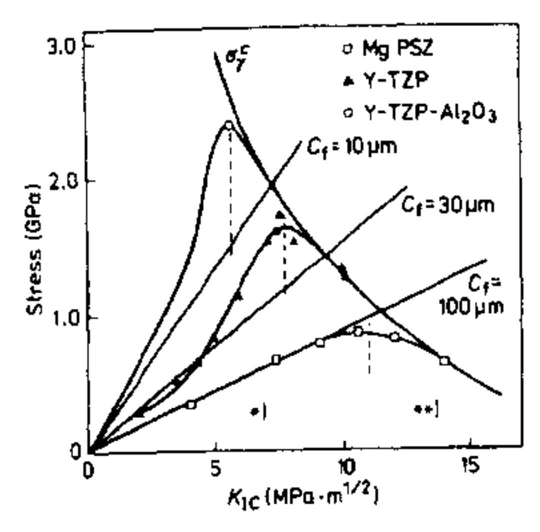


图10-6　增韧氧化锆陶瓷的强度与断裂韧性之间关系

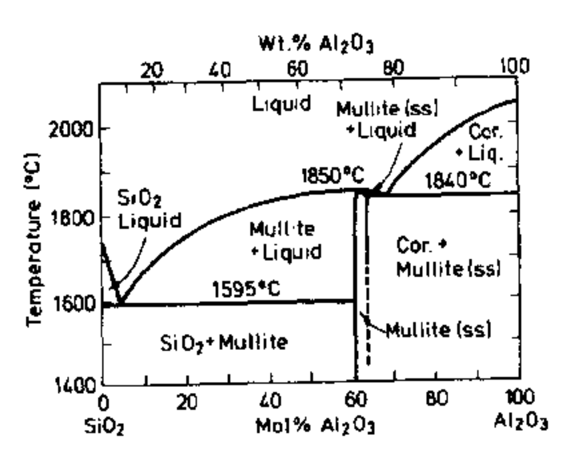


图10-7　Al_2O_3-SiO_2系统相图。Cor＝堇青石

粘土矿很易形成莫来石，它可广泛用于耐火材料。它的熔点是1800℃，且热膨胀系数低（$5\times10^{-6}c^{-1}$）、弹性模量比氧化铝低。根据这些性能就决定了莫来石具有价格低，极好的抗热震性、耐热性，可用作耐化学腐蚀与窑炉材料。近来用新的化学方法从氧化物醇盐合成出高纯、超细的莫来石粉体，可制得高性能的莫来石陶瓷。这种莫来石具有较高的耐火度，在高温下强度并无降低，见图10-8（Konzaki 和 Tabata，1985），其原因是晶界上无玻璃相。但是它的断裂韧性较低（1—2MPa·m$^{1/2}$），可以用于低静态应力状态的一些装置如热阻部件、高温强度测试夹具和炉子的部件。由于它的工艺性、粉体的成本均优于 Si_3N_4、SiC 等非氧化物陶瓷，因此莫来石陶瓷有可能在不久的将来成为最重要的工程陶瓷之一。人们正在着手改善此类陶瓷的强度与韧性。

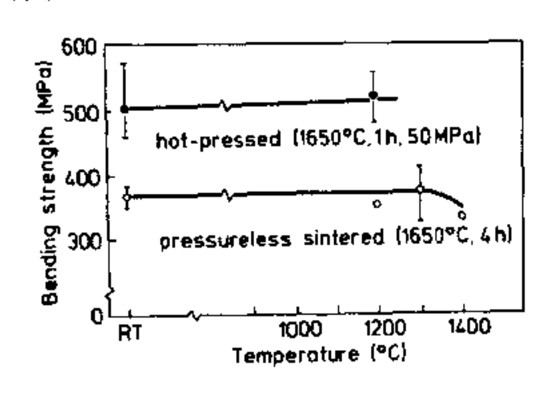


图10-8　新莫来石陶瓷的抗弯强度与温度关系

·p. 528·

10.4.5　低膨胀系数陶瓷

根据热膨胀系数氧化物陶瓷可分为三类：低热膨胀系数$<2.0\times10^{-6}\cdot℃^{-1}$；中热膨胀系数$(2.0-8.0)\times10^{-6}\cdot℃^{-1}$；高热膨胀系数$>8.0\times10^{-6}\cdot℃^{-1}$。表10-8为三类热膨胀系数的各种陶瓷材料。

·p. 529·

堇青石、硅铝酸锂、钛酸铝陶瓷以及石英玻璃是属于低膨胀系数范围的陶瓷。

堇青石每个晶轴方向的热膨胀系数都不同。a 轴方向为$2.5\times10^{-6}\cdot C^{-1}$，$c$ 轴为$-0.9\times10^{-6}\cdot C^{-1}$。作为催化剂载体的蜂窝陶瓷是由含板状晶粒的高岭土或滑石粉经挤压成型成蜂窝状并反应形成堇青石晶体。由于堇青石结晶晶粒有定向的排列，因此沿着挤出方向的热膨胀系数要小于垂直方向的。表10-9列出蜂窝状堇青石陶瓷的典型性能（Bamo 与 Asano，1987）。表中表明它们具有极好的抗热震性与耐热性。图10-9是汽车用废气净化器载体的实例。

表10-8　各种热膨胀的氧化物陶瓷

类型	材料	热膨胀系数（10^{-6}℃$^{-1}$）
高热	MgO	13.8(20—1800℃)
膨胀	ZrO_2	11.4(20—1000℃)
系数	BeO	8.8(20　1000℃)
	Al_2O_3	8.5(20—1000℃)
	$MgAl_2O_4$	8.6(20—1000℃)
中热	$BeAl_2O_4$	6.4(20—1000℃)
膨胀	$ZrSiO_4$	4.1(20—1000℃)
系数	$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	3.4(20—1000℃)
	Zn_2SiO_4	3.2(20—1000℃)
	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	5.0(20—1000℃)
低热	$2MgO \cdot 2Al_2O_3$	0.5—1
膨胀	$5SiO_2$	(20—1000℃)
系数	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	1.9(20—1000℃)
	Quartz glass	0.5(20—1000℃)
	Al_2TiO_5	0.2(20—1000℃)

表10-9　堇青石蜂窝陶瓷的性能

结晶相	主相：堇青石其它相：莫来石、尖晶石、α-Al_2O_3	
性能	单位	数值
热膨胀系数(RT-800℃)	10^{-6}/℃	0.8
比热(25℃)	cal/g·℃	0.2
热传导体(25℃)	W/(m·K)	1.1
软化温度	℃	1390
吸水率	%	22
总微气孔体	cm^3/g	0.2
≥10μm 微气孔体	%	45
平均微孔孔径	μm	9
机械强度		
A 方向	MPa	>14
B 方向	MPa	>1.5
C 方向	MPa	>0.15

·p. 530·

钛酸铝的热膨胀系数也是各向异性的，沿 a 轴是 11.8×10^{-6}℃$^{-1}$，沿 b 与 c 轴分别是 19.4×10^{-6} 和 -2.6×10^{-6}℃$^{-1}$。当烧结温度从1500—1700℃冷却时，微裂纹就出现在晶界上。目前在烧结陶瓷中已经可以获得非常小的热膨胀系数 $(0-1)\times10^{-6}$℃$^{-1}$，但钛酸铝具有1860℃的高熔点，低弹性模量和极好的绝热性以及低的热膨胀系数，因此它可以用于极为严酷的热震环境的汽车发动机排汽管内衬。目前此类陶瓷在实用化前还有许多问题仍需要解决，像强度低、1100℃时

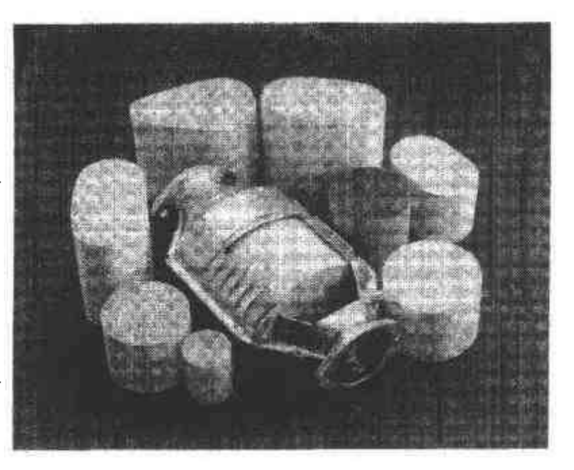


图10-9　汽车用废气净化器载体

的不稳定性，此时它会分解成 Al_2O_3与 TiO_2。表10-10列出该陶瓷的一些性能。

表10-10 钛酸铝陶瓷性能

性能		单位	数值
密度		g/m³	2.73—3.26
气孔体		%	21.0—4.6
弯曲强度	RT	MPa	10—17
	1200℃		12—35
杨氏模量	RT	GPa	45—59
热传导体	RT	W/(m·K)	0.9 1.2
RT	与1000℃热传导体之		
比		%	0.08—0.05
最高使用温度		℃	1650

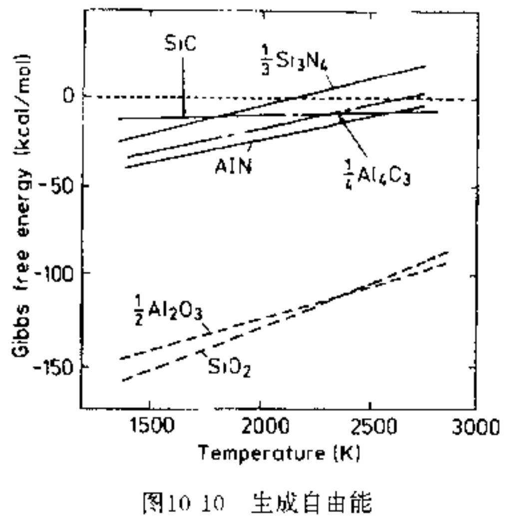


图10 10 生成自由能

10.5 非氧化物陶瓷

10.5.1 高温工程应用的非氧化物陶瓷

非氧化物陶瓷包括金属碳化物、氮化物、硅化物、硼化物等陶瓷。近年来对材料性能要求范围很宽。在工程陶瓷中尤其是耐热与高温工程领域的陶瓷，能在氧存在的环境中应用的品种就不多了。因此在未来要求发展更加抗氧化的材料，而能适应这些要求在新技术突破的材料将是非氧化物陶瓷。由石墨与金刚石组成的碳材料，碳化硅、碳化钨、碳化钛组成的碳化物，氮化硅、氮化铝组成的氮化物是最重要的非氧化物陶瓷。这是因为它们的键结合共价性最大。可以预计，这些非氧化物陶瓷具有很强的抗形变能力。其中碳化硅与氮化硅二种陶瓷被认为最适合上述所需的条件。早在60年代末期到70年代初期在世界范围就开始研究这些材料。采用现有的材料工程简单地延伸来适应工业用的材料要求是困难的。因此已经开始一些新的工程研究是很自然的。这些工业用的材料进一步的介绍将在下面章节。这些材料面临一个极为重要的问题是它们的可靠性较差。先进的工艺与评价方法对提高可靠性是必不可少的。在本章中将讨论许多非氧化物陶瓷，但重点是介绍氮化硅与碳化硅陶瓷。

·p.531·

10.5.2 氮化硅陶瓷

10.5.2.1 氮化硅的基本性能

氮化硅是一种典型的共价键化合物，离子性仅占0.3。它要比氧化铝、氧化硅具有更高的生成自由能，见图10 10(Mitomo，1991a)。在通常的大气压下无熔点，具有高的蒸汽压和很低的扩散系数。这些固有的本性就决定它很难烧结到致密。因此发展了一些特殊的烧结技术来研究这些材料，例如反应烧结、热压烧结、气压烧结以及高温等静压等烧结技术。人

们已注意到在含氧的气氛中氮化硅是易于氧化的，它会在氮化硅表面形成SiO_2薄层。

然而作为工程陶瓷的氮化硅具有广泛的市场，材料与部件的研究工作已经进行，并且某些问题已经解决。

10.5.2.2 氮化硅粉体的合成

氮化硅粉体有四种合成方法，见表10-11。它们包括硅直接氮化法、氧化硅碳热还原和氮化法、硅亚胺分解法和气相反应法，其中直接氮化法用得最广泛。目前，前三种方法已可工业化生产，可根据客户的要求来生产粉末。下面简要描述上述介绍的几种粉体合成方法。

·p. 532·

表10-11 几种氮化硅粉体合成方法

合成方法	反应式
硅直接氮化法	$3\,Si+2N_2 \rightarrow Si_3N_4$
氧化硅还原和氮化法	$3\,SiO_2+6C+2N_2 \rightarrow Si_3N_4+6CO$
硅亚胺分解法	$SiCl_4+6NH_3 \rightarrow Si(NH)_2+4NH_4Cl$
	$3\,Si(NH)_2 \rightarrow Si_3N_4+2NH_3$
气相合成法	$3\,SiCl_4+16NH_3 \rightarrow Si_3N_4+12NH_4Cl$

硅直接氮化法

硅粉能在N_2气氛中直接氮化合成氮化硅粉体。因为是放热反应，为了获得α相含量高的氮化硅就必须非常小心控制合成温度。

$$3Si(S) + 2N_2(g) \rightarrow Si_3N_4(S)$$
$$\Delta H = -175kcal/mol \quad (1600K) \tag{1}$$

合成的氮化硅块体再经粉碎与提纯处理，就可以得到纯的与细的粉体，此种方法生产的氮化硅粉价格要比其它方法的低。

氧化硅碳热还原与氮化法

由SiO_2-C-N_2系统合成的氮化硅粉体，其过程是吸热反应，它的反应方程为

$$3SiO_2(S) + 6C(S) + 2N_2(g) \rightarrow Si_3N_4(S) + 6CO(g)$$
$$\Delta H = 303kcal/mol \ (1700K) \tag{2}$$

如果在SiO_2-C混合体中加Si_3N_4，就会明显影响晶粒的形貌，如图10-11所示，可以得到更多的可以控制晶粒尺寸与形状的α-相粒子(Inone 等1982)。合成的粉体具有尖角形

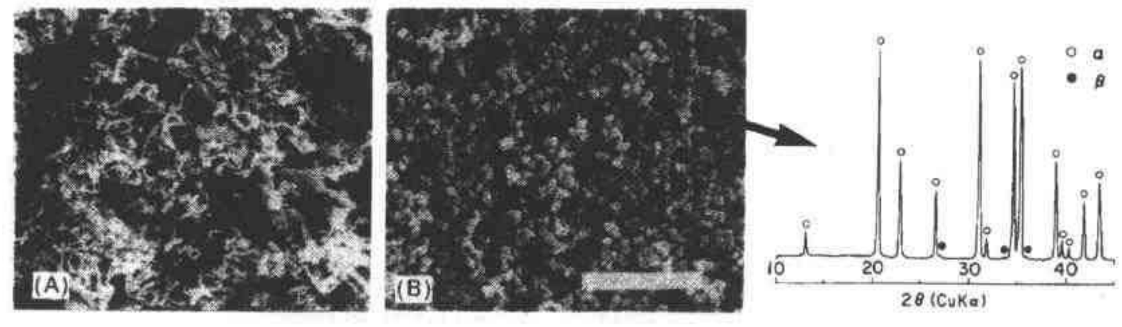


图10-11 由氧化硅还原与氮化法合成的氮化硅粉末的扫描电子显微镜照片；
(A)SiO_2-C-N_2，(B)SiO_2-C-Si_3N_4-N_2(标尺=10μm)，B的电子衍射谱线证明几乎完全是α相

状的细颗粒。这种粉体成型时的素坯密度较低，但这种晶粒的形态对氮化硅陶瓷强度的提高是有利的。

最近，由 SiO_2 LPG-NH_3系统（LPG：液化石油汽）新方法合成的氮化硅粉体具有很好的可烧结性。

硅亚胺分解法

无定型氮化硅是用以下两步合成：

$$SiCl_4 + 6NH_3 \rightarrow Si(NH)_2 + 4NH_4Cl \quad (室温) \tag{3}$$

$$3Si(NH)_2(S) \rightarrow Si_3N_4(S) + 2NH_3(g) \quad (1200 - 1500^\circ C) \tag{4}$$

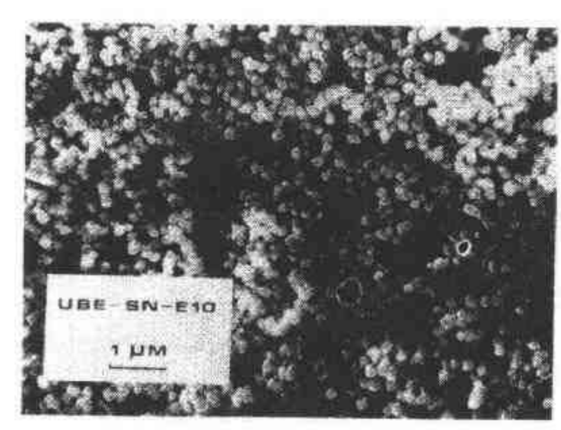


图10-12 由硅亚胺分解合成的氮化硅粉体的 SEM 照片

再经晶化后就得到 α 相含量高的氮化硅细粉，见图10-12的 SEM 照片。此种方法合成的粉体具有高纯、极好的烧结性，可以用来制备高性能的氮化硅陶瓷部件（Yamada 和 Kotoku，1989）。

·p. 533·

近年来氮化硅粉体的质量获得很大的改进。表10-12列出以上三种氮化硅粉体的典型性能。对氮化硅粉体通常的要求是高纯、α 相含量高、粉体颗粒尺寸与形状可调节等等。根据可能用到的烧结工艺，为了达到高密度对每种粉体的物理与化学性能的控制就特别重要。一些研究发现控制烧结过程就可以获得预先设计的显微结构，关于这点后面还会进一步介绍。虽然，有许多问题已被说明了，例如粉体的氧含量问题，粉体的性能与显微结构之间关系，与烧结产品的性能关系等。图10 13则列出一些氮化硅粉体研究过程还未能很好解决的问题（Jenctt等，1989）。不同方法合成的氮化硅，从表面到内部的氧的分布是不同

表10 12 各种氮化硅粉体的特性与典型组成（元素重量百分比）

合成方法[a]	A[b]	A[b]	B	C	D
组成					
Si	59.4	59.4	59.0	—	—
N	39.7	38.6	38.5	—	—
O	—	1.0	1.9	1.0	<3
C	—	—	0.05	0.1	—
Al	0.06	0.01	0.20	<0.001	<0.002
Ca	—	0.005	0.01	<0.001	<0.0006
Fe	0.01	0.006	0.01	0.005	—
Mg	<0.03	0.001	0.01	<0.001	<0.002
Cl	—	—	-	0.03	<0.04
α(%)	0	91	>98	97	57
颗粒直径(μm)	1—3	—	0.7	0.6	—
比表面积(m^2/g)	—	18	—	10	4

[a] A：直接氮化法；B：氧化硅还原法 C：亚胺分解法；D 气相反应法。[b] 来源不同的制备者。

的，尤其是亚胺分解得到的粉体，氧仅以氧化硅表面层存在。这就意味着，直到下一世纪，粉体性能问题仍将是一个需长期研究的问题。现有的几种合成方法中，直接氮化法由于成本低还是很受观迎的，如要烧结性好还是亚胺分解的粉体好，而氧化硅还原法与亚胺分解法主要用于高强、高韧性的氮化硅陶瓷中。

·p. 534·

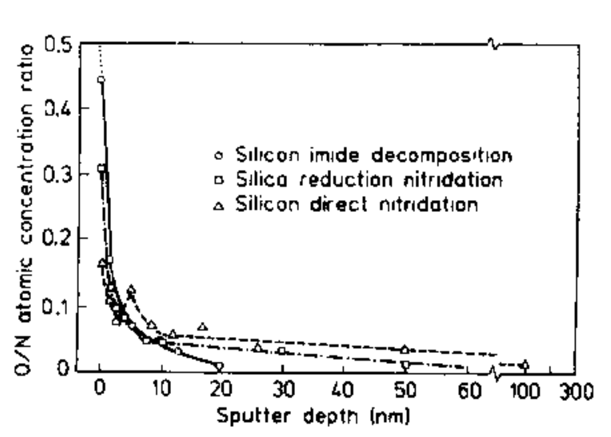


图10-13　氮化硅颗粒从表面到内部的氧分布，用俄歇电子谱测定

10.5.2.3　氮化硅陶瓷烧结的进展

通常，陶瓷的性能取决于它的显微结构。诸如氧化铝陶瓷、PZT［$Pb(Zr,T_i)O_3$］与 PLZT［$(Pb,La)(Zr、T_i)O_3$］电介质陶瓷，甚至于耐火材料均需要合适的显微结构。对氮化硅等工程陶瓷则更需严格控制显微结构。表10-13列出了改进硅陶瓷的进展阶段。下面介绍研究氮化硅陶瓷过程的一些重要阶段。表10-14列出各种烧结氮化硅陶瓷包括 Sialon 的一些特性。

表10-13　氮化硅陶瓷的发展阶段

材料	烧结技术	材料进展
α Si_3N_4	反应烧结	反应烧结
β Si_3N_4	无压烧结	具有烧结添加剂的致密化
α Sialon	气压烧结	用有效添加剂增强
β Sialon	高温热等静压烧结	原料及制备工艺的发展改善了质量
CMC	超高压烧结	高温强度的改进
		氧化性腐蚀性的改进
		断裂韧性的改进
		可加工氮化硅

表10-14　包括 Sialon 的各种烧结氮化硅的性能

性能	氮化硅			Sialon	
	反应烧结	无压烧结或气压烧结	热压烧结	β	χ+β
密度 (g/cm^3)	2.1—2.6	2.9—3.5	2.9—3.5	3.0—3.15	3.22
热传导体［W/(m·K)］	2.6—20	13—18	29—32	—	—
热膨胀系数 ($10^{-6}℃^{-1}$)	2.3—3.0	3.0—3.5	3.1—3.3	2.5—3	3.2
杨氏模量	100—200	240—330	320	230	310
泊松比	0.24—0.26	0.24—0.28	0.26	0.29	
弯曲强度 (MPa)					
RT	150—295	400—1000	800—1050	360—800	900
1000℃	160—300	350—1000	800—1000	350—800	700
1200℃	170—307	250—800	250—950	-	450
14000℃	—	-		300—800	
断裂韧性 ($MPa·m^{1/2}$)	3—4	4—7	6—7	2—4	6.3
临界热震温度 (℃；ΔT_c)	350　600	400　800	800—900	500—600	600

反应烧结法

这种方法发明于1960年(Popper 和 Ruddesden,1961)。反应烧结氮化硅制品是在氮气中通过加热硅粉坯体直接氮化而成。此种方法制备的产品烧结前后的尺寸无变化,但气孔率为15%—25%,因此强度不高。后来的工作(Seltzer,1977),用添加 Y_2O_3-Al_2O_3重烧结工艺也可以达到致密的氮化硅,而烧成后有小量收缩。此工艺中试验过许多种类的稀土化合物添加剂也可以使氮化硅完全致密、高强度并具有很好的抗氧化性[图10-14(Shimamori 等,1988)]。关于抗氧化性将于后面介绍。

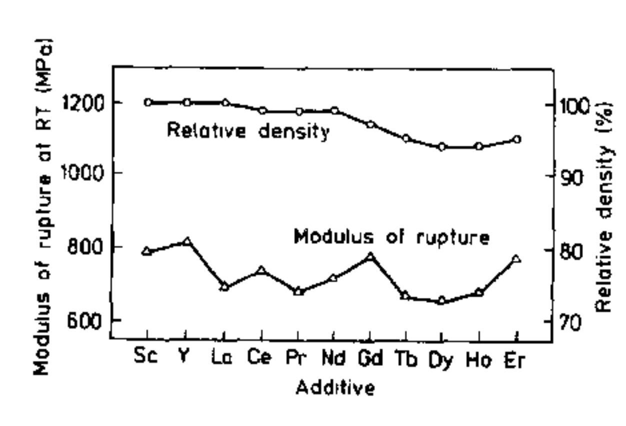


图10-14 含稀土添加剂的重烧结氮化硅的密度和室温强度

致密化

氮化硅陶瓷的完全致密化烧结首先由 Deeley 等完成(1961)。他研究了许多种添加剂,通过热压使氮化硅致密化,发现 MgO 是一种很好的致密化添加剂。MgO 与 Si_3N_4表面的 SiO_2直接反应形成 SiO_2-MgO 系统的玻璃相,以液相烧结促进致密化(Wild 等,1972)。如果用 α-Si_3N_4粉料,在烧结的基体中产生长柱状晶粒结构使材料的室温强度和断裂韧性都提高,见图10-15。但由于晶界上存在 Mg-Si-O 的玻璃相,在1000℃以上会引起强度的下降。Norton 公司生产的 NC-132牌号的氮化硅就是添加 MgO 的热压氮化硅,它已在世界各地广泛应用。Mitomo(1976年)发展了另一种气压烧结方法使氮化硅致密化。图10-16显示出首次的研究结果,他发现高氮气压将有效地促进氮化硅的致密化,看来在烧结温度中这种气压与氮化硅的较高蒸汽压有关。

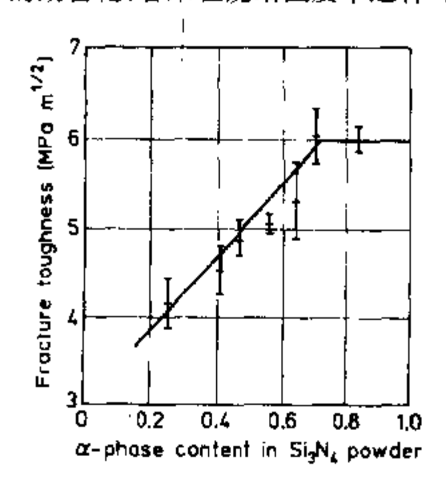


图10-15 热压 Si_3N_4-MgO 的断裂韧性与 α/β 比关系

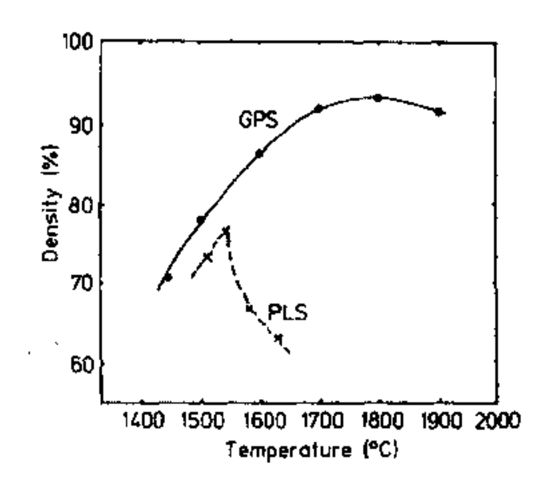


图10-16 氮气压烧结(GPS)和无压烧结(PLS)的 Si_3N_4-5wt%MgO 的温度与密度关系

对强化适宜的添加剂

·p. 536·

氮化硅陶瓷早期最重要的研究是对致密化与强化最有效的添加剂，这是1969年由Komeya与Inoue完成。1971年Oyama，Kamigaito与Jack和Wilson(1972)完成了Sialon的研究。已研究过许多不同的组成的添加剂，但最重要的是稀土氧化物添加剂的发现，它极大地推进氮化硅陶瓷作为一种工程陶瓷的应用。现已知道氧化钇添加剂可以促使氮化硅更加致密化，更具长柱状晶粒结构，从而使氮化硅具有更高的强度与韧性[图10-17(Tsuge等，1975)和图10-18(Komeya，(1984)]。1979年Tsuge等在氮化硅中添加

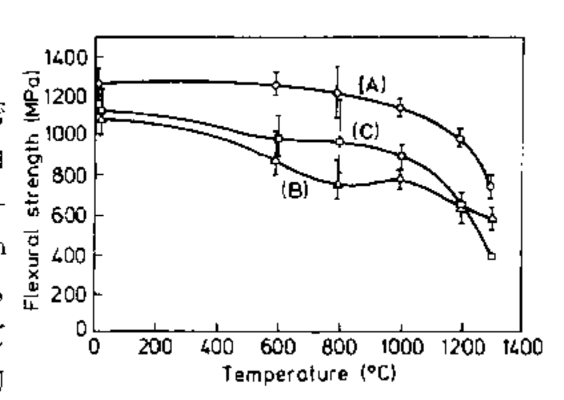


图10-17 添加Y_2O_3、Al_2O_3的热压α-Si_3N_4的温度与强度关系(A)在AlN粉末埋粉中1700℃预烧结坯体；(B)在Si_3N_4粉末埋粉中预烧结坯体；(C)无预烧结。所有样品在1750℃49MPa保温90min下烧结

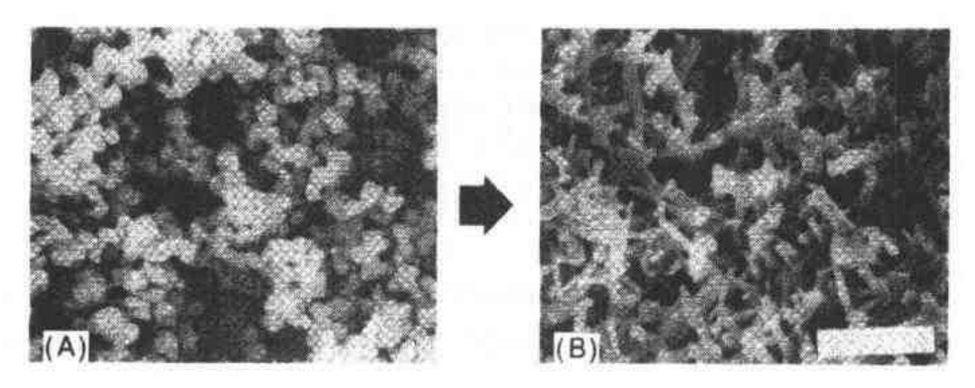


图10-18 α-Si_3N_4-Y_2O_3 Al_2O_3烧结粉末的晶粒形貌变化图：(A)原料粉末，(B)烧结坯体。标尺=5μm

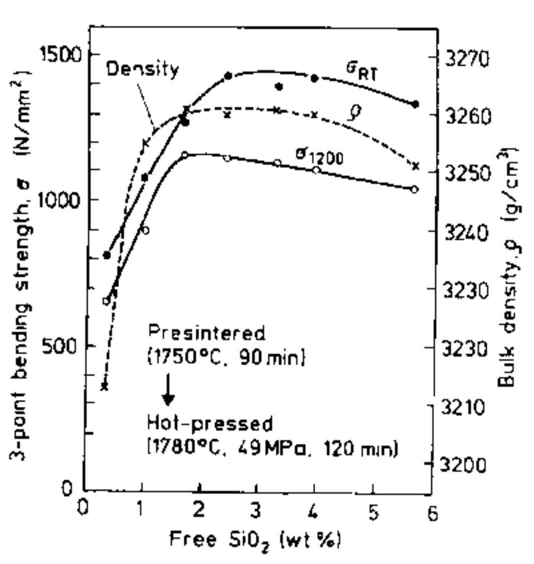


图10-19 热压Si_3N_4-5wt%Y_2O_3-2wt%Al_2O_3系统中游离氧化硅对室温和1200℃强度影响

Y_2O_3-Al_2O_3得到最高断裂强度，见图10-19。它的室温三点抗弯强度达1460MPa，1200℃的高温强度达到1260MPa。这种组成改进的材料，由于从室温到1000℃高温均具有高强度已被发动机部件实际使用。为了Si_3N_4的实际有效的应用做了许多致力于原料的改进、粉体质量的提高、先进的部件成型方法与烧结工艺的工作。另一个结果是超过20的非常高的Weibull模数(m)的高可靠性氮化硅陶瓷也已研究成功。图10-20是典型的Weibull图(Hirosaki和Mitomo，1992)。最近的工作通过先进的控制晶粒结构的方法使氮化硅达到较高的断裂韧性，这将在另外的章节介绍。高温强度、抗氧化与耐腐蚀性的改善。

·p. 537·

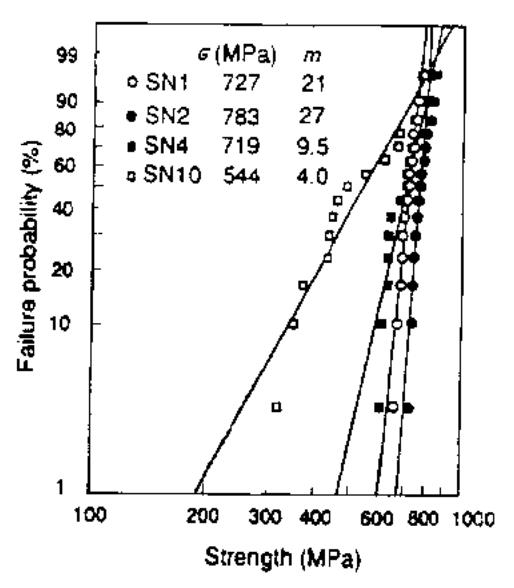


图10-20 含有不同 mol% Y_2O_3-Nd_2O_3的氮化硅 Weibull 分布图。样品在1900℃4h 烧结

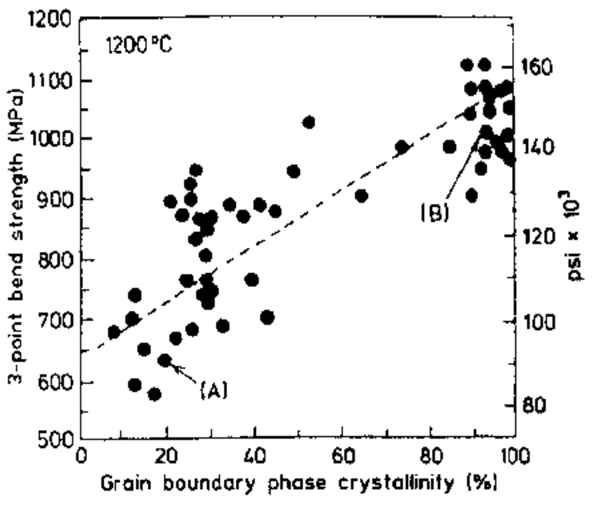


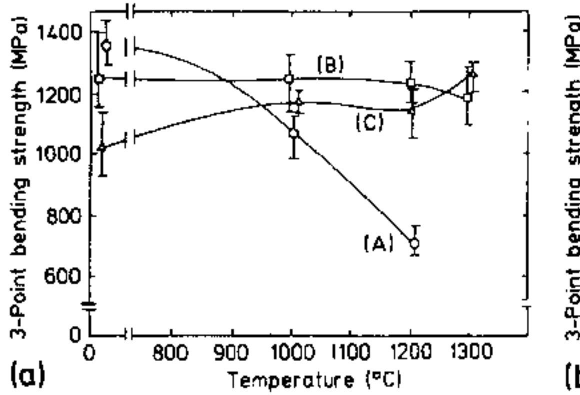
图 10-21 Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3 系统的晶界晶化对1200℃高温强度的影响。(A)$\sigma_{R.T}$=1210MPa，$\sigma_{1200℃}$=650MPa；(B)$\sigma_{R.T}$=1240MPa，$\sigma_{1200℃}$=1020MPa

高温强度和抗氧化/耐腐蚀性的改善

上面介绍的能在室温到1000℃的温度范围内应用的氮化硅陶瓷至少已发展近10年以上。但要使采用常压烧结、气压烧结等常用工艺制备的氮化硅部件能在先进发动机与工程中得到应用，它的高温强度、抗氧化性和耐腐蚀性必须改善。

改善氮化硅陶瓷高温强度的方法是晶界相晶化。此种方法是将 Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3的坯体埋在氮化铝的粉末中，通氮气预热处理，然后再热压(Tsuge 等，1975；Komeya，1984)。图10-21展示了晶界晶化度对1200℃抗弯强度的关系。晶界相是黄长石($Y_2Si_3O_3N_4$)(Tsuge 和 Nishida，1978)。

在此之后又发展了许多不同激发晶界晶化方法，如样品的退火热处理，寻找新的添加剂。图10-22是改善高温强度的一个例子，在 Si_3N_4-Y_2O_3-AlN 系统中添加 HfO_2后(Komeya



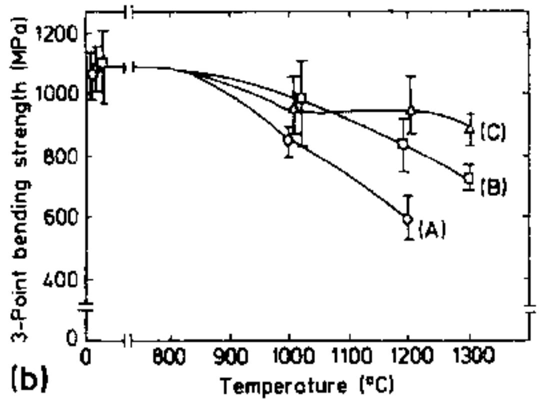
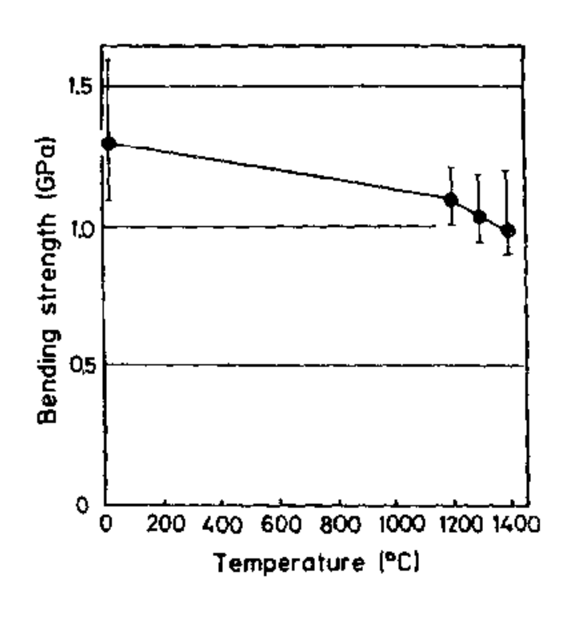


图10-22 三种不同的氮化硅强度与温度关系(a)热压(b)无压烧结的试样
(A)Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3；(B)Si_3N_4-Y_2O_3-AlN；(C)Si_3N_4-Y_2O_3-AlN-HfO_2



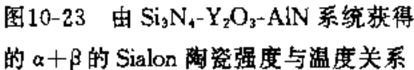


图10-23 由 Si_3N_4-Y_2O_3-AlN 系统获得的 $\alpha+\beta$ 的 Sialon 陶瓷强度与温度关系

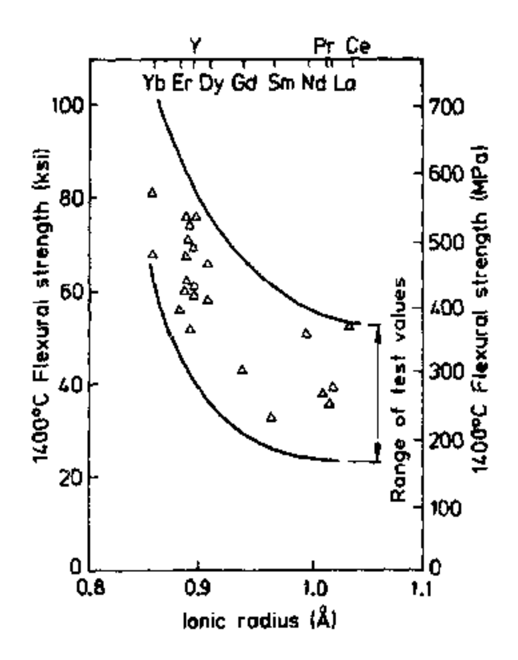


图10-24 稀土元素的离子半径对 Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3系统的高温强度影响

等，1991a)，材料的1300℃高温强度采用热压工艺的为1200MPa，无压烧结的为900MPa。Si_3N_4-Y_2O_3-AlN 系统用热压工艺，它由 $\alpha+\beta$ 混合相组成的 Sialon，此时它的1300℃高温强度也达到1000MPa[图10-23(Ukyo 和 Wada，1989)]。

·p. 538·

由于晶界本身作为晶界相存在，因此高温应用时有可能降低性能。在新的添加剂的研究中，稀土元素的离子半径对组成为 Si_3N_4-M_xO_y-SiO_2(M：稀土元素)的低共熔点以及高温强度的影响也均研究过，见图10-24(Andeson 和 Bratton，1977)。这些结果给人们一个启示，即具有较小离子半径的稀土元素添加剂对改善氮化硅的高温强度有很大潜力。

人们知道 β-sialon 具有极好高温性能，它不需添加物以产生晶界相。此类 β-sialon 致密陶瓷在不同温度对三点弯曲强度的关系见图10-25(Yamado 等，1988)，也可参阅本卷第3章。

·p. 539·

在各种环境下应用就必须评价材料的抗氧化性与耐腐蚀性，但由于使用条件的复杂性以及材料来源的不同，这种评价较困难。因此本章仅一般地介绍氮化硅陶瓷的抗氧化性。具有晶界相的氮化硅的抗氧化性取决于晶界相的组成、结构与含量。例如研究发现，Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3系统的氧化增重是随 Y_2O_3和其它组成的增加而增加。在1100－1400℃温度与流动的空气中，Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3，Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3-TiO_2和 $Z=0.5$的 β－Sialon($Si_{6-Z}Al_ZO_ZN_{8-Z}$，$0<Z<4.2$)三个系统的氧化增重见图

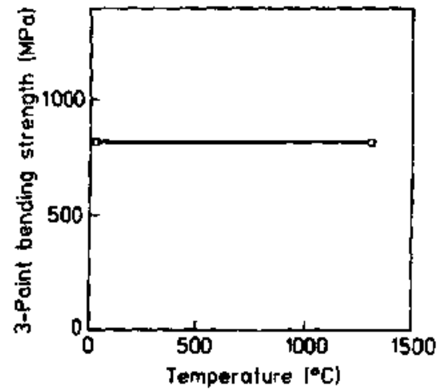


图10-25 Sialon 陶瓷($Z=0.5$)温度与强度关系

10-26和图10-27(Komeya 等1991b),增重随温度的增加而增加。1400℃、54h 氧化后 Sialon 的氧化增重是很低的,仅为$1\times10^{-1}mg/cm^2$。当 TiO_2作为添加剂就完全不同,此时的氧化增重很快。这就意味着以 TiO_2为添加剂时材料的临界使用温度为1300℃,而不能在1350℃下使用。也有报道说氧化取决于在 Si_3N_4-Y_2O_3-SiO_2中所存在的相。
•p. 540•

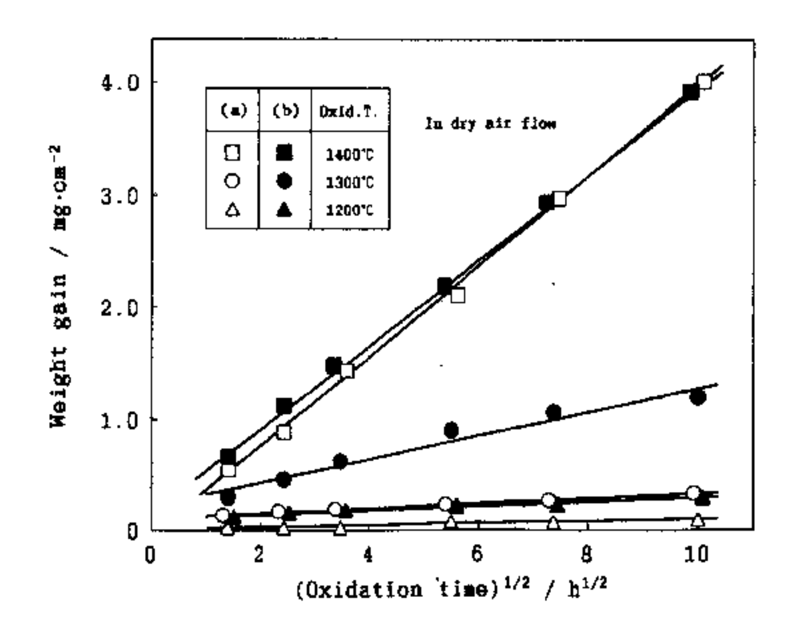


图10-26 Sialon 陶瓷在流动空气中的氧化增重。(a)Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3;(b)Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3-TiO_2

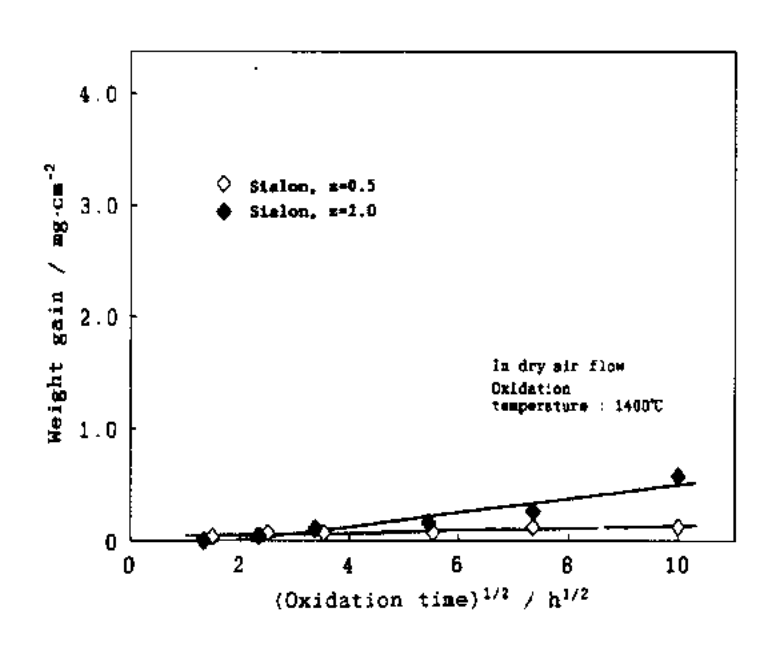


图10-27 Sialon 陶瓷在流动空气中的氧化增重

近来发展了一种很高抗氧化性的氮化硅陶瓷,它的原始组成为 Si-Sc_2O_3,采用重烧结工艺烧结。图10-28展示了各种稀土氧化物添加剂对氮化硅陶瓷的氧化增重的影响(Shimamori 等,1988)。以上结果说明必须进一步研究高抗氧化性的晶界相。无晶界相的 β-

Sialon 如能做到更高的强度和韧性，则也许更适合较高的温度使用。氮化硅陶瓷要在高温中使用就需要改善高温强度、断裂韧性、抗氧化性和耐腐蚀性。

·p. 541·

显微结构对改善断裂韧性的进展。

人们知道通过控制陶瓷显微结构可以改善断裂韧性。下面介绍为了改善断裂韧性对调节显微结构的一些影响因素。表10-15列举了许多烧结添加剂，其中 Si_3N_4-Y_2O_3是基本组成，这些系统是针对强化增韧、抗氧化和耐腐蚀等各种目的而被选用的。为此而强调显微结构的设计和工艺，以获得最优性能的目的。以下介绍一些主要方法。

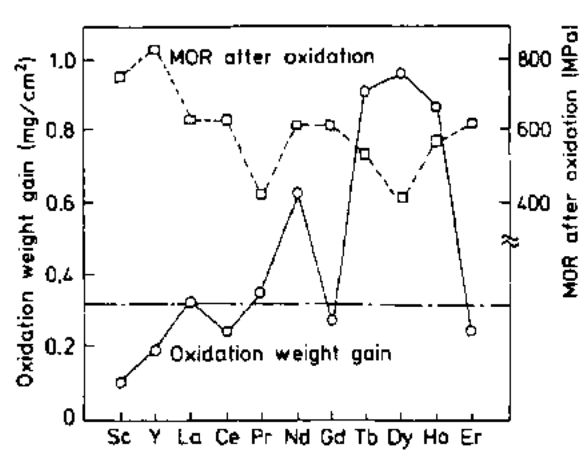


图10-28　各种重烧结氮化硅试样在1300℃空气中100小时氧化后的增重与室温强度

表10-15　氮化硅的典型烧结添加剂

Y_2O_3	MgO
$Y_2O_3-Al_2O_3$	Al_2O_3
$Y_2O_3-Al_2O_3-AlN$	$MgO-Al_2O_3$
$Y_2O_3-Al_2O_3-AlN-TiO_2$	Al_2O_3-AlN
$Y_2O_3-Al_2O_3-MgO$	Yb_2O_3
$Y_2O_3-Al_2O_3-MgO-ZrO_2$	$(Si-)Sc_2O_3$
$Y_2O_3-MgO-ZrO_2$	$(Si-)Sc_2O_3-Y_2O_3$
$Y_2O_3-SiO_2$	$CeO_2-MgO-SrO$
$Y_2O_3-Cr_2O_3$	$CeO_2-MgO-SrO-ZrO_2$
Y_2O_3-AlN	$CeO_2-MgO-Y_2O_3$
$Y_2O_3-AlN-HfO_2$	$CeO_2-Al_2O_3$
$Y_2O_3-AlN-ZrO_2$	$BeAl_2O_4$

氮化硅陶瓷断裂韧性的改善是以各向异性的晶粒生长达到的。图10-29是 Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3系统的显微结构与性能关系的一个例子(Kawashina 等，1991)，它的断裂韧性

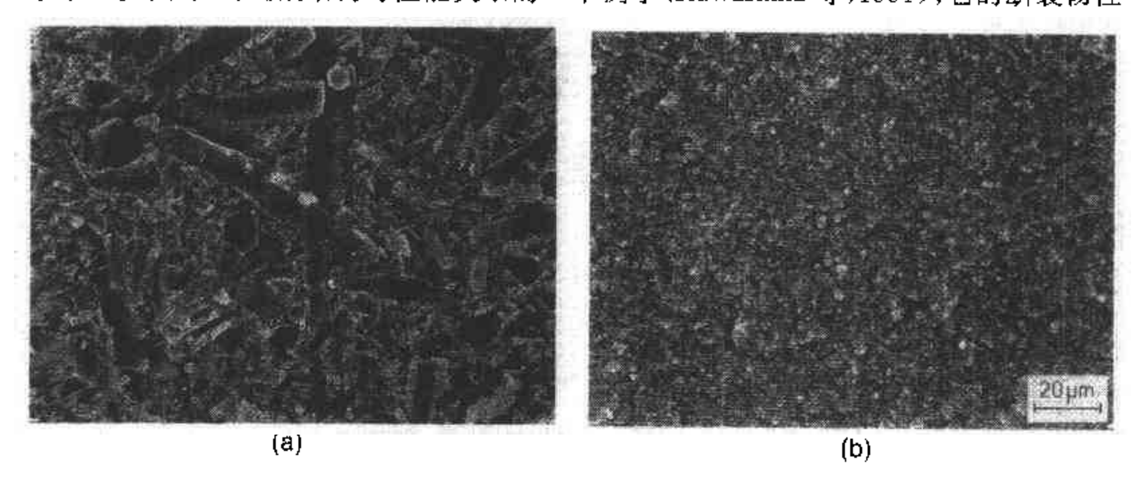


图10-29　烧结 Si_3N_4-5wt.%Y_2O_3-2wt%Al_2O_3的显微结构与力学性能

(a)$\sigma_f=744MPa$，$K_{1c}=11.3MPa\cdot m^{1/2}$　(b)$\sigma_f=1147MPa$，$K_{1c}=5.7MPa\cdot m^{1/2}$

达到11.3MPa·$m^{1/2}$，三点抗弯强度为774MPa，在显微结构中形成大的长柱状晶粒。当显微结构呈等轴细晶，它的抗弯强度高达1147MPa。图10-30展示了采用气压烧结工艺试样的断裂韧性随较大晶粒的直径平方根而增加。这一结果表明，长柱状晶粒对增韧起主要作用(Kawahima，1990)。Nakajima(1991)也报道了通过控制晶粒尺寸而获得10.1MPa·$m^{1/2}$的韧性。Mitomo(1991b)认为，在气压烧结过程中α向β相转变是在烧结中间阶段完成，大多数致密化过程伴随着有β晶粒的生长，结果获得了二种形貌的晶粒分布。他还发现，如采用β-Si_3N_4粉体的话就会形成更一致的晶粒结构，这可能是缺少了α相向β相转变的原因。当添加5wt.%的β-Si_3N_4成核剂到粉体中，则在显微结构中就会出现大的长柱状晶[图10-32(Mitomo，1991b)]。这就确认了这条途径能增加K_{1c}。Urashina等(1992)也报道过类似的不同韧性的氮化硅研究结果，他认为晶界相的力学性能、晶粒与晶界相之间的界面结合强度，对材料的韧性也是一个很重要的影响因素。

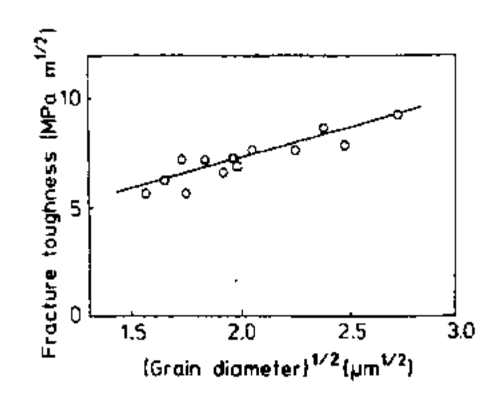


图10-30 异常晶粒生长的断裂韧性与晶粒直径关系

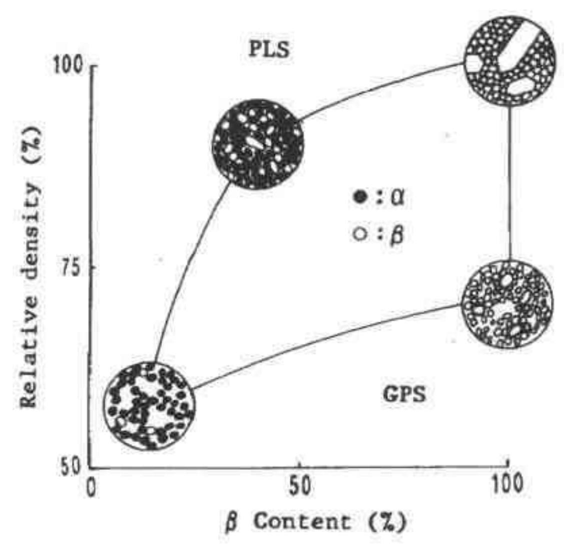


图10-31 气压烧结和无压烧结二种工艺的氮化硅显微结构相变化与致密化之间的关系

·p.542·

综上所述，氮化硅材料的显微结构对韧性、强度和抗氧化性产生重要的影响。但实际上显微结构是受组成、原始原料及工艺条件等影响的。因此实际上许多研究结果，其中有些在这里提到，直接或间接的对材料的改进都有贡献。

·p.543·

10.5.2.4 氮化硅陶瓷的实际应用

已开发出从室温到1200℃中使用的氮化硅陶瓷具有极好的性能。它具有高强度、抗热震性好、抗氧化耐腐蚀等良好的性能。由于一些关键的重要技术的发展，使氮化硅陶瓷可以在许多实际中获应用。表10-17列出氮化硅陶瓷、碳化硅陶瓷和其它陶瓷的应用领域。这



图10-32 含有成核剂粉体烧结材料的显微结构

表10-16 $Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3$系统在不同烧结条件下的断裂韧性

烧结温度（℃）	密度（g/cm^3）	3点弯曲强度（RT）（MPa）	K_{1c}($MPa\cdot m^{1/2}$)
1750	3.19	880	7.1
1800	3.21	910	9.4
1850	3.22	800	10.1
2000	3.22	720	10.1

表10-17 工程陶瓷的应用领域

应用领域	部　件	材	料						
		Si_3N_4	SiC	Al_2O_3	ZrO_2	AT[a]	Mullite	MAS[b]	BN
燃汽轮机	汽车用	×	×						
	发电机	×	×		(×)[c]				
往复式发动机	火花塞			×					
	涡轮转子	×							
	电热塞	×							
	预热室	×							
	喷射器连杆	×							
	滚柱夹轮	×							
	阀	×							
	催化剂载体							×	
	气门衬套					×			
耐磨部件	抗磨轴承	×	×						
	切割刀具	×		×					
	机械密封		×						
	砂磨球	×	×	×	×				
	其它耐磨件				×				
金属/半导体器件	硅晶片热处理用具		×						
	铝丝连铸夹具	×							
	拉丝模	×			×				
	分离环								×
热夹具	热处理夹具	×	×	×			×		×
其　它	运动与娱乐器件	×	×						

[a]AT: Al_2TiO_5; [b]堇青石; [c]涂层。

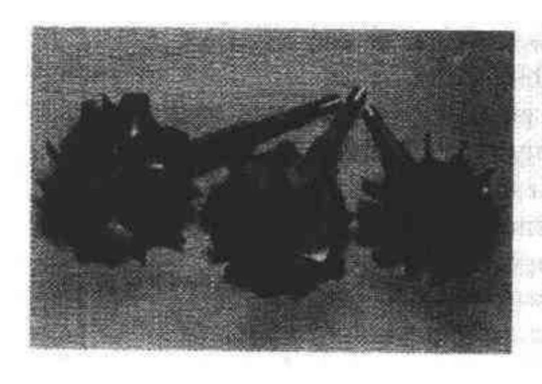
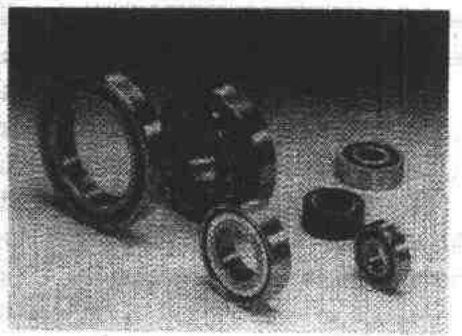
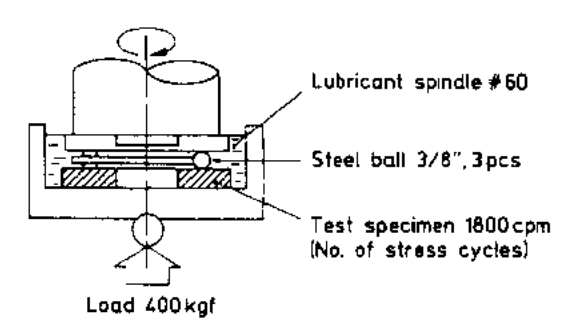



图10-33　实际应用的典型的工程部件。(左)透平转子(Nissan发动机公司提供)。(右)抗磨轴承(Toshiba 公司提供)



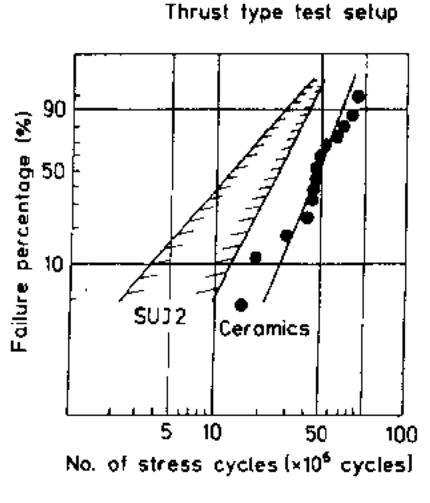


图10-34　氮化硅与SUJ2合金滚动疲劳寿命的比较

些应用可分为发动机部件和工业用部件二类。表中列出的氮化硅部件除了燃汽轮机部件之外大多已在实际中获应用,但由于它的价格及可靠性问题,实际上产品仅是小规模的生产。汽车发动机用的陶瓷部件像电热塞、预热燃烧室、摇臂镶块、透平机转子、喷射器连杆等已实际地应用,尤其是难度最大的陶瓷转子产品已进入陶瓷发动机领域应用。近10年来工业用耐磨陶瓷轴承与陶瓷刀具已经广泛获得应用。由于达到极好的滚动疲劳寿命以及开发出更可靠的制备工艺,使它已能投入实际使用,见图10-34(Komeya 和 Kotuni,1986)。在实际使用中的某些典型的照片示于图10-33,所有这些部件的实用化还需在制备工艺、评价和部件测试中做许多工作。虽然陶瓷燃汽轮机在下一世纪早期还要发展,有几个相关的课题已经在着手研究。

·p. 544·

10.5.3　碳化硅陶瓷

10.5.3.1　碳化硅的基本性能

碳化硅的离子性仅为0.19,因此它比氮化硅更具共价键性质,具有很高的分解温度,在大气压下高达2500℃,它有α(六方)与β(立方)二种晶体结构形态。α型结构有许多种多型体,见表10-18。碳化硅的特性是高硬度,极好的高温抗蠕变性、高热导率、半导性以及很好的抗氧化/腐蚀性。这些优良的性能表明碳化硅陶瓷可以在高温腐蚀条件下使用,并且在此种工况下还会保持它的耐磨性。它也被广泛用作为加热元件,在空气中可用到1500℃。近年来进一步的发展使碳化硅能在高性能领域内应用,例如透平机、热机部件、轴承、泵密封件等等,并可以与氮化硅竞争。但它面临的最大问题之一仍旧是如何克服较低的断裂韧性(3　4MPa·$m^{1/2}$),后面将介绍此方面的问题。

表10-18　碳化硅的多型体以及它们的晶格常数

多型体	a(Å)	c(Å)
2H	3.076	5.048
3C	4.348	-
4H	3.095	10.09
6H	3.095	15.17
15R	3.095	37.95

·p. 545·

10.5.3.2　碳化硅粉体的合成

碳化硅粉体有三种合成方法：Acheson 法、氧化硅低温碳化法、气相反应法(包括硅与碳直接碳化和热分解法)，其中前两种方法最常用。下面概要介绍此三种方法：

Acheson 法

Acheson 法在新陶瓷时代就开始出现。它是用石墨棒作为电极，石英砂与焦碳的混合粉放置电极周围，通过电阻加热至2500℃以上，产生碳热还原反应，连续再结晶合成出多晶碳化硅锭块。反应方程式如下：

$$SiO_2(S) + 3C(S) \rightarrow SiC(S) + 2CO(g) \qquad (5)$$

$$\Delta H = 132\text{kcal/mol} \qquad (2700\text{K})$$

合成的碳化硅主要是6H 和15R 多型体的 α 相晶体。经破碎后按质量水平分等级。高级碳化硅经磨细与纯化后得到纯的且细的碳化硅粉体。低品级碳化硅一般用于耐火材料和磨料。由此方法制得的碳化硅定位为低价格粉体。表10-19列举各种方法合成的碳化硅粉体的性能。

氧化硅的低温碳化法

由氧化硅细粉与碳粉混和后，在1400—1800℃的温度下产生碳热还原反应获得细的且纯的 β 型碳化硅粉末。此方法的反应类似于 Acheson 法，但它的差别在于合成温度较低，产生的晶体结构是 β 型。如需要制备高质量的细晶碳化硅粉体可选用这种方法。表10-19列举所合成粉体的各种性能指标。

最近采用溶胶-凝胶法可获得小于100nm 的超细碳化硅粉体。

表10-19　碳化硅粉末特性

方法[a]：	A	A	B	B	Sol-gel B	C	C
结构：	α	α	β	β	β	β	β
组成 (wt.%)							
SiC	99	97	>98	>99	>99	97.2	94.5
F^b−C	0.3	1.4	0.4	0.10	<0.3	1.0	1.6
F^b−SiO_2	0.1	0.7	0.3	0.14	<0.2	1.3	2.1
F^b−Si	—	—	—	—	<0.1	—	—
F_e	0.02	0.06	0.04	0.012	<0.02	0.006	0.0018
Al	0.01	0.01	0.03	0.048	<0.02	0.0017	0.0008
Ca	—	—	—	0.004	<0.01	0.0009	0.0004
Mg	—	—	—	0.001	<0.001	—	—
Na	—	—	—	—	<0.01	—	—
B	—	—	—	—	<0.002	—	—
Cr	—	—	—	0.003	—	—	—
Ni	—	—	—	0.002	—	—	—
粒径 (μm)	5.0	0.45	0.27	0.2−0.3	0.4	0.3	0.032
比表面积 (m^2/g)	—	14	17.5	20	20	—	—

[a] A：Acheson 法，B：氧化还原法 C：气相反应法；[b] F=游离。

气相反应法

由 $SiCl_4$或 SiH_4与碳氢化合物之间的气相反应也可合成出超细碳化硅粉末。它的反应

方程如下：

$$7SiCl_4 + C_7H_8 + 10H_2 \rightarrow 7SiC + 28HCl \quad (6)$$

这种方法合成的粉体质量比上述方法得到的要高，但现阶段因较高的价格还未进入商业化。这种工艺更适合于CVD法沉积一层SiC涂层在基体上，例如碳化硅涂层的石墨可以用来制备硅片工艺中的支架。

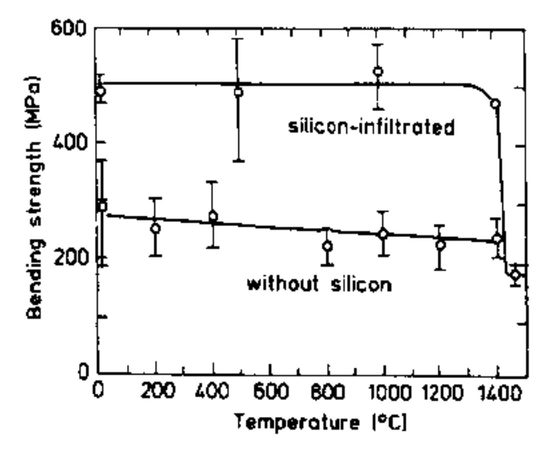


图10-35 反应烧结碳化硅强度与温度关系

10.5.3.3 烧结碳化硅的进展

像氮化硅一样碳化硅也是较难烧结成陶瓷。它的烧结方法有反应烧结、含添加剂的无压烧结、热压烧结与高温等静压烧结等。

·p. 547·

反应烧结是SiC-C-Si混和粉体经高温反应生成的碳化硅再重结晶结合成烧结体。它含10%以上气孔，因此强度较低。致密的SiC-Si材料是采用熔融硅在1650℃温度中渗入SiC-Si[1]坯体中形成的(Kennedy等，1973)。此工艺的致密化机理是熔融硅与SiC，C的润湿性极好，液相硅具有很高的毛细管压力所致。多孔的碳化硅陶瓷可用于耐火材料与加热元件。致密SiC-Si材料主要用于高纯硅片热处理的关键部件。但当使用温度超过硅熔点(1410℃)时，这种材料的高温强度就降低，因此它并不适合于高温工程应用(见图10-35；Kennedy等，1973)。另外，它的力学性能较差，在高应力的工程中的应用也受到限制。1973年Prochanzka与Charles，采用少量的B与C添加剂的碳化硅素坯大约2000℃就能烧结到几乎完全致密，见表10-20(Prochazka和Charles，1973)。它的致密化机理是：碳化硅颗粒表面的一层SiO_2，添加的碳能将此氧化层除去，并增加固气相(γ_{sv})之间的表面能。

表10-20 (a)B和C添加剂对烧结碳化硅的影响。(b)用(a)中的原料

SiC原始粉末	含量(wt%)		烧结温度	收缩率	密度
	B	C	(℃)	(%)	(%)
A	0.4	0.0	2020	5.0	71.0
A	0.4	0.0	2100	5.5	72.0
A	0.4	0.6	2020	18.5	98.3
B	0.0	0.9	2020	—	59.0
B	0.4	0.9	2020	15.0	94.5
C	0.0	0.0	2100	—	49.0
C	0.6	0.0	2100	2.5	53.5
C	0.6	0.9	2020	14.8	84.0

(b)

原始粉末	比表面积(m^2/g)	氧含量($\times10^{-6}$)	金属杂质含量($\times10^{-6}$)
A	16	600	1000
B	9	300	2000
C	14	3000	500

1)此处Si应改成C。——译者注

另一方面，在烧结系统中添加B会降低晶界能(γ_{gb})。要达到气孔收缩通常二面角要大于60°，要致密化的活 $\gamma_{gb}/\gamma_{sv}<\sqrt{3}$。添加B与C时改变了碳化硅表面与晶界能，从而满足了上述的热力学条件。但究竟是液相烧结还是固相烧结促进致密化还不很清楚，即使这样对不可能烧结碳化硅陶瓷来说这已是一个显著的进展。α与β相的碳化硅粉均可由此方法烧结。这种材料高温时强度不降低，具有极好的抗氧化与耐腐蚀性，相对较低的断裂韧性，导致断裂强度也低于氮化硅陶瓷，由于这点不利因素，此类材料的应用发展被延迟了。
·p. 548·

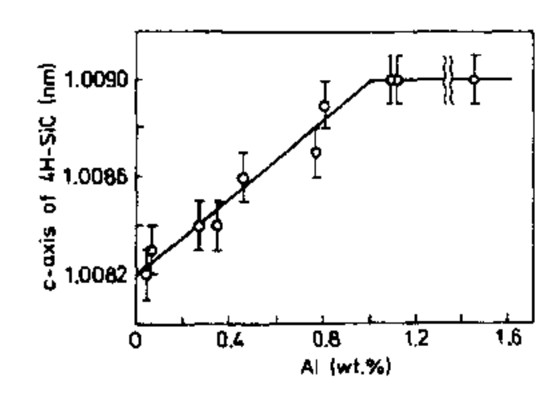


图10-36 烧结碳化硅中SiC晶格常数随Al含量的变化

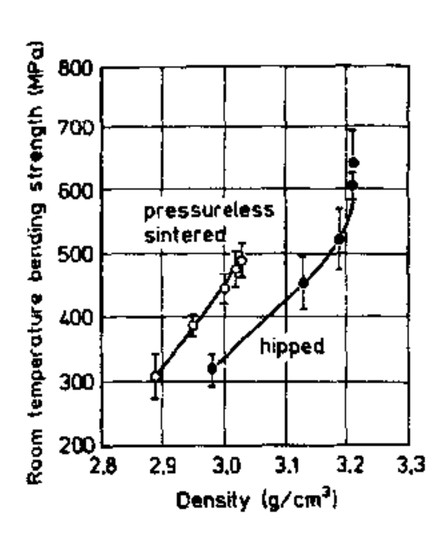


图10-37 含Al碳化硅的密度与弯曲强度关系

人们也清楚认识Al的化合物 Al_2O_3、AlN是另一类促使SiC致密化的添加剂。此类添加剂使SiC致密化的机理是液相烧结。这是由 SiO_2-Al_2O_3的形成或Al溶解进SiC的晶格中所致，这溶解性是按溶解度极限进行的，示于图10-36(Murata和Smoak，1978)。由于此种烧结体中存在晶界相，它的强度随温度的增加而降低，而室温强度与韧性超过添加B-C的，这点对产品是有利的，见图10-37，10-38(Nakatsuji等，1992)。图10-39(Suzuki与Sasaki，1984)介绍碳化硅陶瓷的一些研究进展，其中解释了 K_{1c}与显微

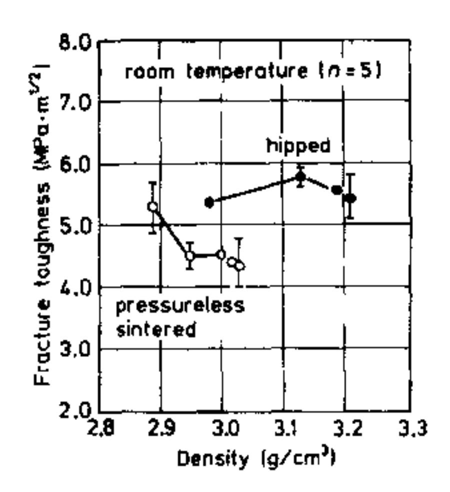


图10-38 含Al碳化硅的密度与断裂韧性关系

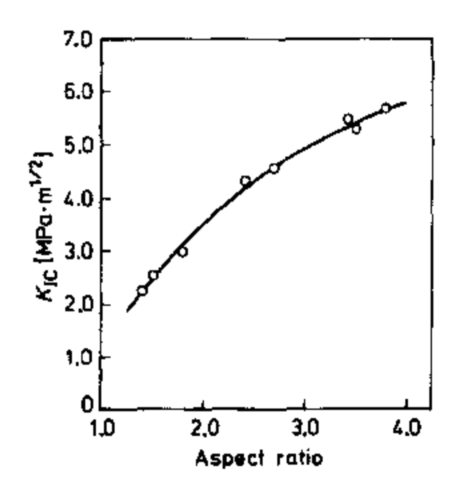


图10-39 烧结SiC-Al_2O_3中 K_{1c}与SiC晶粒的长径比之间的关系

结构中的板状 SiC 晶粒长径比之间的关系。烧结碳化硅陶瓷的典型性能见表10-21。碳化硅成功的发展是在能够接受的价格下生产出高韧性和高温强度的碳化硅陶瓷。虽然研究过许多添加剂，但通常最有效的添加剂看来还是 B-C 与 Al 的化合物。

表10-21　烧结碳化硅陶瓷的典型性能

性能	单位	热压烧结	常压烧结	渗硅法	重结晶烧结
密度	g/cm^3	3.2	3.14—3.18	3.10	2.6
气孔体	%	<1	2	<1	18
弯曲强度	MPa	770	470	530	100—130
1400℃		410	440	200 (1450℃)	130—150 (1500℃)
杨氏模量	GPa	450	410	420	20
硬度	GPa		28	25—35	
热传导体	W/(m·K)	80	88	84	
热膨胀系数	$\times 10^{-6}$/℃	4.8	4.0	4.3	4.8

·p. 549·

10.5.3.4　碳化硅陶瓷的实际应用

与一些陶瓷材料尤其是氮化硅陶瓷相比，碳化硅陶瓷在严酷的化学条件下具有极好的耐腐蚀性，从室温到高温均具有很好的强度。碳化硅陶瓷的主要应用是机械密封和硅片工艺中热处理夹具。碳化硅陶瓷也是高温燃汽轮机的候选材料，从而引起世界范围内对陶瓷燃汽轮机技术方面的加速发展，表10-17展示了碳化硅的应用领域，并与其它相似材料作了比较。

10.5.4　硅基陶瓷的评价

前几章节中讨论的力学性能仅限于强度与韧性，这种性能对材料发展来说是最重要的。但为了发展可靠的陶瓷部件就必须评价这些材料的另一些性能。如在弯曲与拉伸负荷下的快速断裂强度、静态疲劳强度、热震强度、热疲劳强度以及实际工况下的抗氧化/耐腐蚀性，外来物的破坏等等。在设计陶瓷部件时，最重要的性能是快速断裂强度和静态、循环疲劳强度。本节介绍硅基陶瓷尤其是氮化硅陶瓷的这些性能的概况。

10.5.4.1　快速断裂强度和体积关系

陶瓷的强度取决于体内存在的缺陷大小，因此强度的分散性主要取决于缺陷的尺寸与分布。通常采用 Weibull 统计理论分析这些分散性。在单轴应力下部件的破坏概率是由 Weibull 分布函数来表征

$$F = 1 - \exp\{-\int_V [(\sigma - \sigma_u)/\sigma_0]^m dV\} \qquad (10\text{-}5)$$

式中，σ 是材料任意点的应力，σ_u 为位置函数，σ_0是 Weibull 分布函数，m 是 Weibull 函数。通常将 m 称为 Weibull 模数。一般 σ_u 取零，并取二参数 Weibull 分布。当样品中具有最大应力(σ_{max})时，方程(10-5)就改写成

$$F = 1 - \exp[-\int_v (\sigma_{max}/\sigma_0)^m V_e] \qquad (10\text{-}6)$$

$$V_e = \int_v [\sigma(x,y,z)/\sigma_{max}]^m dV \tag{10-7}$$

式中，V_e是有效体积。具有不同的有效体积试样的强度是由有效体积之比来表示

$$\sigma_1/\sigma_2 = [V_{e2}/V_{e1}]^{1/m} \tag{10-8}$$

典型的氮化硅和碳化硅陶瓷的有效体积和平均抗弯强度及抗张强度之间关系见图10—40(Matsui 等，1991)。SSN-A 与 SSN-B 之间的主要差别是所用的烧结添加剂不同。抗张强度是采用标称直径6—20mm 的圆棒试样来做试验的。抗弯强度是根据日本工业标准(JIS)R1601采用三点或四点法测定。在单轴应力下，有效体积与氮化硅和碳化硅二者的平均强度之间呈线性关系。从直线的斜率得到的 Weibull 模数，碳化硅是11，$SSN\text{-}A_1$，$SSN\text{-}A_2$和 SSN-B 是15。这些数值与用四点法抗弯强度获得的 Weibull 图是一致的。因此基于二参数 Weibull 分布的陶瓷强度可以采用方程(10-8)的体积效应来估算。

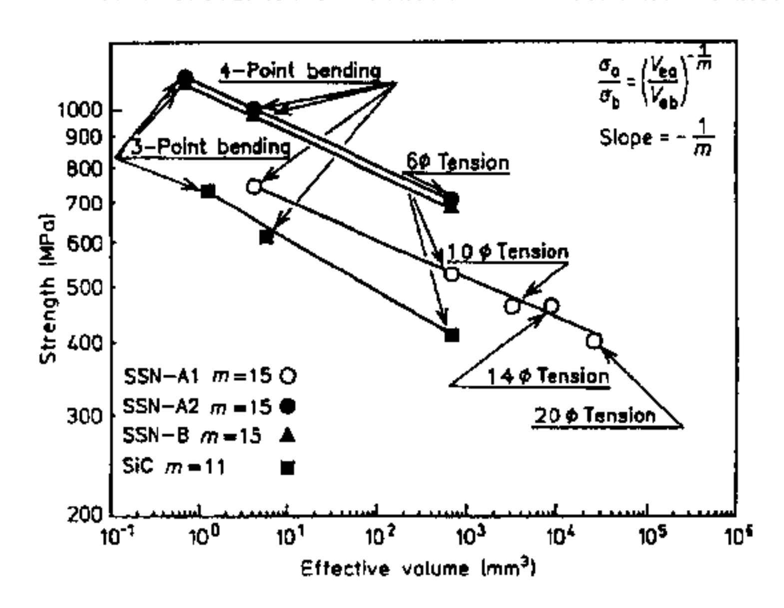


图10-40 单轴应力下的 $SSN\text{-}A_1$，$SSN\text{-}A_2$，SSN-B 和 SiC 的有效体积与平均强度之间的关系

10.5.4.2 疲劳强度

静态疲劳强度

陶瓷静态疲劳寿命是由能量定律裂纹增长率方程来预测(Kawakubo 和 Komeya，1987；Evans，1974)

$$\frac{da}{dt} = AK_I^n \tag{10-9}$$

以及

$$K_I = Y\sigma_a^{1/2} \tag{10-10}$$

式中，n 和 A 是常数，a 是缺陷尺寸，K_I是应力强度因子，Y 是几何因子，σ_a 是外加的应力。由方程(10-9)以及方程(10-10)，在恒应力下的静态疲劳试验中，材料的寿命 t_s 由下列方程求得：

$$t_s = C_s\sigma^{-n} \tag{10-11}$$

$$C_s = \frac{2\sigma_i^{n-2}}{[(n-2)AY^2K_{IC}n^{-2}]} \tag{10-12}$$

式中，σ_i 是起始缺陷时的断裂强度。与静态疲劳试验一样，动态疲劳的试验也可用来评价裂纹生长行为。在动态疲劳试验中加一个恒定的应力速率的断裂强度 σ_f 可以由方程(10-13)计算，此方程是由(10-9)、(10-10)方程导出，

$$\sigma_f^{n+1} = (n+1)C_s\dot{\sigma} \tag{10-13}$$

在动态疲劳试验中失效时间 t_f 可以转换成静态疲劳寿命 t_{eq}（这里及以后均作为等效时间）见方程(10-14)：

$$t_{eq} = \frac{1}{(n+1)}t_f \tag{10-14}$$

此方程由(10-11)、(10-13)方程导出。图10-41展示了三种典型的具有不同添加剂的烧结氮化硅在张应力下的静态疲劳特性(Masuda 等，1989)。图10-41(a)是 SSN-A 氮化硅材料的静态和动态疲劳试验结果（负载应力与等效时间之间关系）。图10-41b 是 SSN-B 和 SSN-C 的结果。在高温情况下，三种氮化硅的静态疲劳特性互相均不同。这种差异是由于它们的晶界相高温特性的差别造成。SSN-A 的晶界相是玻璃态，而 SSN-B 与 SSN-C 主要是结晶相。在高温下玻璃态的晶界要比结晶相的晶界相先软化。在高温下，SSN-C 要比 SSN-B 在更高的应力下产生晶化的晶界相更易软化。因此，SSN-C 具有更好的静态疲劳特性，其次是 SSN-B，最后是 SSN-A。

SSN-A 材料的1000℃动静态疲劳试验的等效寿命与其它几个材料一样好。强度衰减是由基体中原先存在的裂纹的慢裂纹生长造成。因此1100℃以上，SSN-A 材料就会产生显著的蠕变形变。对 SSN-B 来说，在1200℃和1400℃中的结果可以分成二个应力区域。在高应力区域可以采用能量定律的裂纹生长公式导出动静态疲劳数据。此区域内的强度衰减是由原先基体中的裂纹慢裂纹生长造成。在低应力区域，就不能用方程(10-9)来得到动静态疲劳数据，这是因为此方程是建立在慢裂纹生长的基础上来获得这些数据的。在此区域，SSN-B，SSN-C 所出现的蠕变形变就必须采用另一种寿命预测方法。

Larson-Miller 函数 P 是用下列方程来定义：

$$P = f(\sigma) = T(C + \log t_r) \tag{10-15}$$

通常此公式用来预测金属材料的寿命，其中 T 是绝对温度，t_r 为蠕变断裂时间，C 是常数。

•p. 552•

图10-42(a)和(b)是采用 Larson-Miller 函数的主蠕变断裂曲线，材料 SSN-B，SSN-C 的 C 值分别取40，30(Masucla 等，1989)。在高温中引起的蠕变形变的疲劳数据仅由温度决定并呈直线状。因此 Larson-Miller 函数也可在蠕变形变断裂区域来预测寿命。而 $C=20$ 通常用于金属材料，并不适合于氮化硅陶瓷。因为 C 值取得较大就造成温度对蠕变断裂寿命的影响增加。

•p. 553•

氮化硅的断裂表面可划分为二种可鉴别的类型。在低温、高应力下样品的断裂表面具有气孔和夹杂物，环绕这些缺陷可以看到慢裂纹生长区。另一种情况，在高温、低应力的状态下，在断裂表面可以观察到相当大的不规则的蠕变形变区。这种形变区随应力的减少而增加。

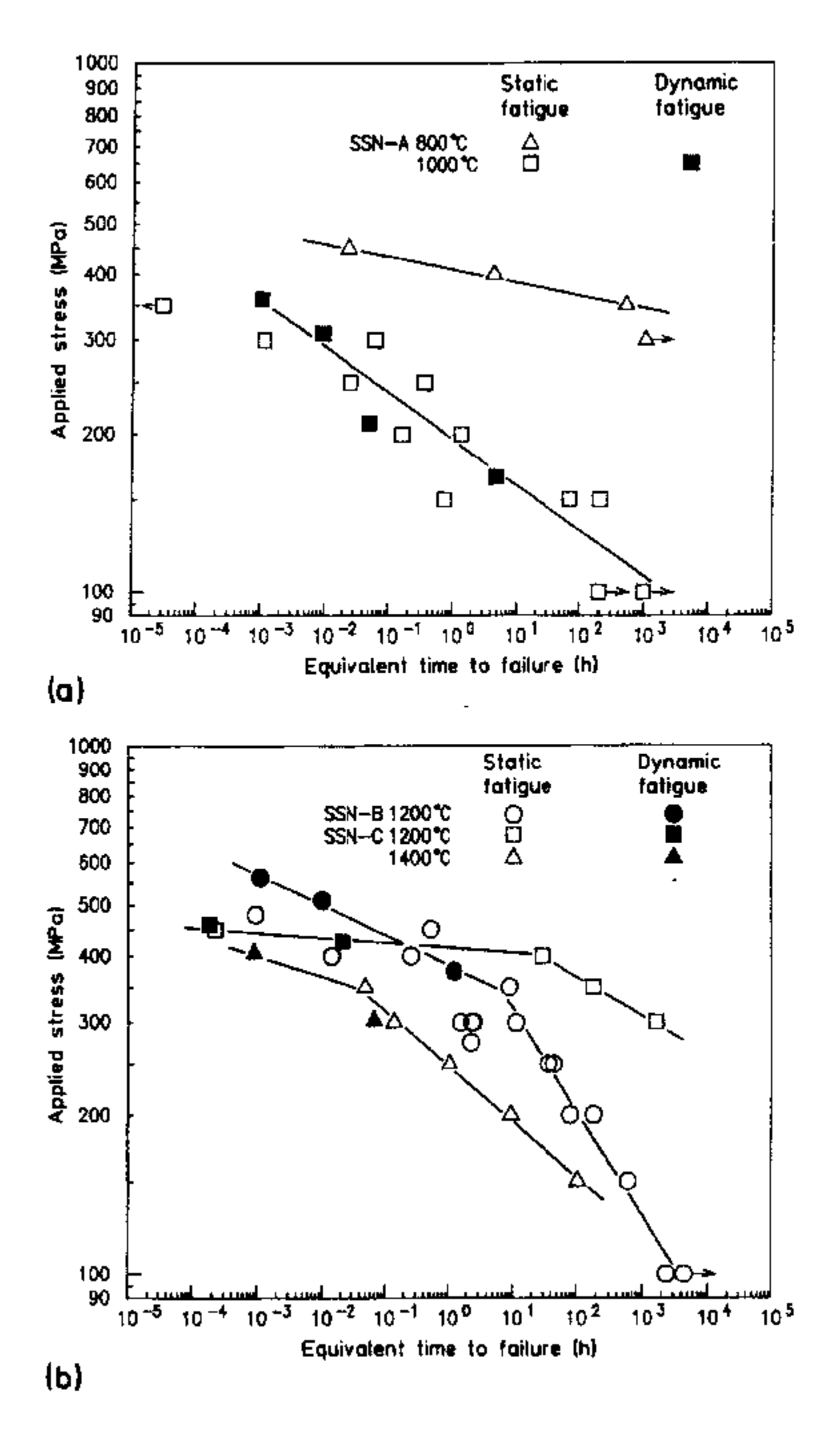


图10-41　静态和动态的疲劳寿命的比较 (a)SSN-A (b)SSN-B 和 SSN-C

综合上述，氮化硅中的静态疲劳通常是由慢裂纹生长或蠕变形变造成的。因此，断裂机理必须验明才能作为疲劳寿命的预测。

循环疲劳强度

本节主要介绍在室温和高温下烧结氮化硅的循环疲劳特性的一些例子。首先介绍室温循环疲劳特性。图10-43是用烧结氮化硅锥形悬臂梁的样品，从0.03Hz 到3kHz 的交变负荷应力与直到失效时的循环次数的(S-N)曲线图。图10-44是锥形悬臂梁试样从 S-N 数

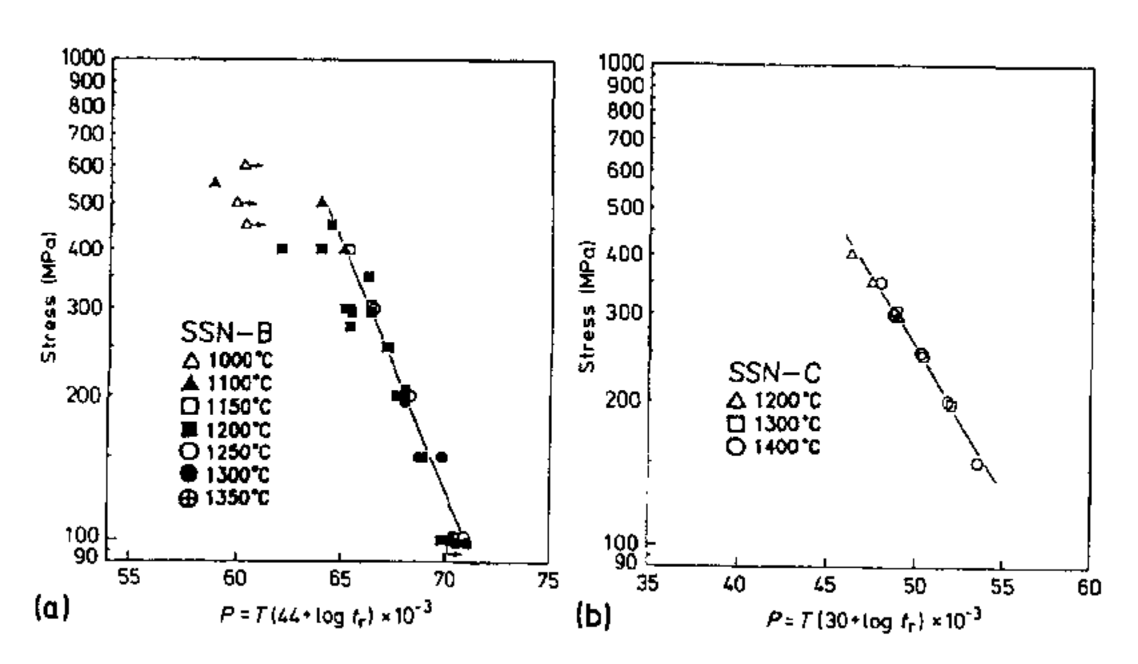
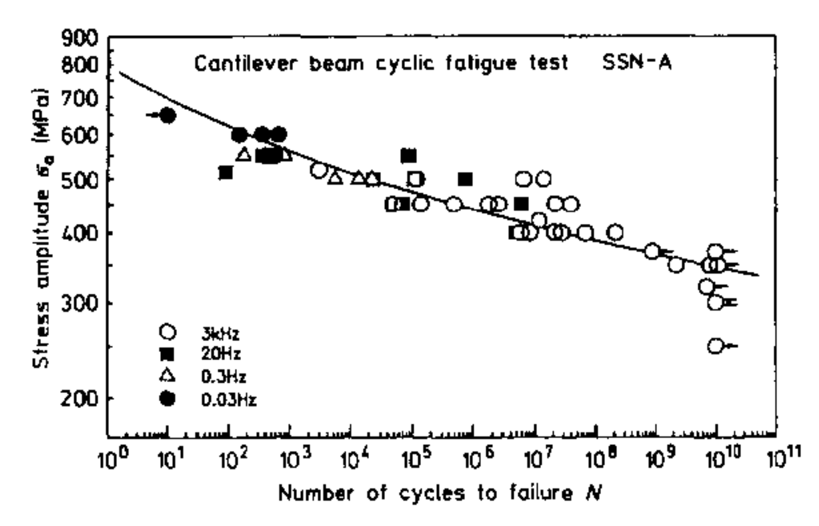


图10-42　材料(a)SSN-B(b)SSN-C 的 Larson-Miller 曲线图



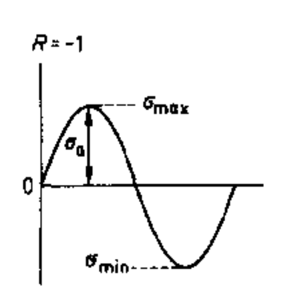


图10-43　烧结氮化硅在交变负载和频率从0.03Hz 到3kHz 下悬臂梁试样的 S-N 图

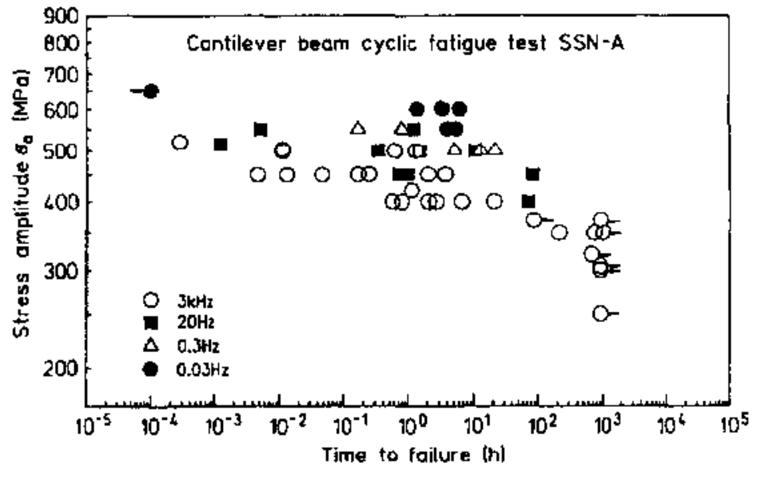


图10-44　从图10-43的 S-N 数据计算出的时间-失效数据图

据计算出的时间-疲劳数据。烧结氮化硅循环疲劳特性与时间相比更取决于循环次数，这是因为在各种频率下疲劳强度对循环次数并不显示任何不连续性（见图10-43、10-44）。图10-43中的实线可以看出疲劳强度的极限降低到原始强度的40%。

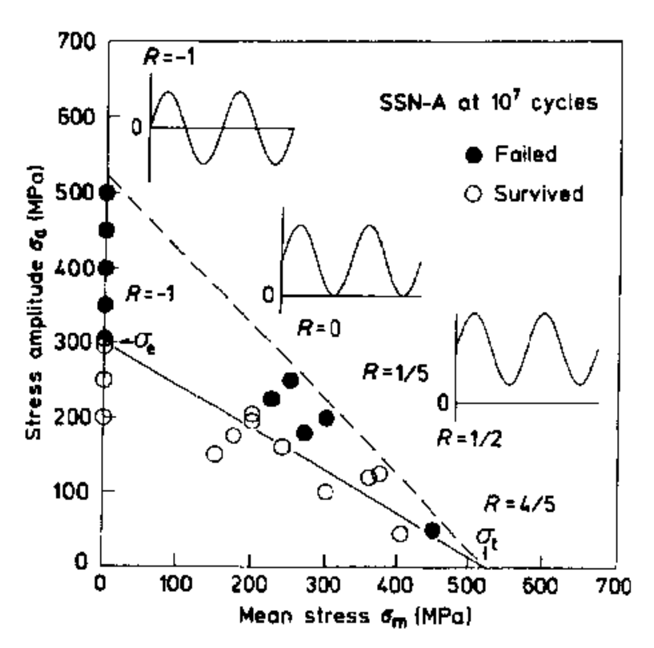


图10-45　烧结 Si_3N_4 室温中在 10^7 以循环后的平均应力与使疲劳失效的应力振幅关系图

图10-45是烧结氮化硅的平均应力对应力振幅图（Masuda 等，1990）。水平轴向的 σ_t 表示6mm 直径平头型试样的平均张应力。空心圆点是超过 10^7 次循环的试样，破折线是抗张强度。交变负载（拉伸-压缩）的强度降低范围要比脉冲（拉伸-拉伸）负载大。这种图形很清楚地显示出材料的安全应力-状态区域。从 σ_e 到 σ_t 的实线表示改性的 Goodman 线，它由公式表示为

·p. 554·

$$\sigma_a = \sigma_e[1 - (\sigma_m/\sigma_t)] \tag{10-16}$$

式中，σ_a 是应力振幅，σ_m 是平均应力，σ_t 是抗张强度，σ_e 是应力比率 $R=-1$ 时的交变疲劳强度。它用作金属部件的设计准则。改性的 Goodman 线与实际疲劳试验结果很好吻合。因此这种用于金属疲劳的设计方法也可以用于烧结氮化硅陶瓷。用交变负载下所做的循环

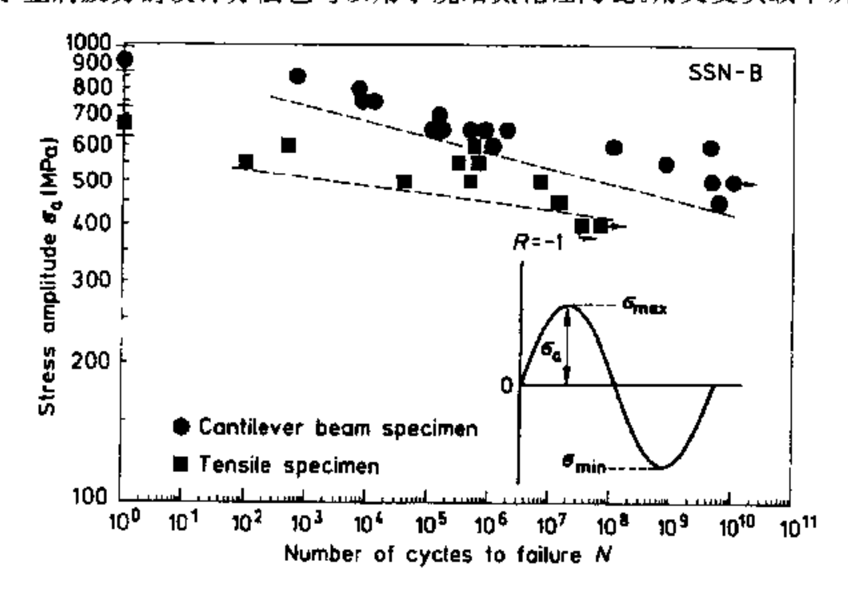


图10-46　室温时体积对循环疲劳的影响。采用烧结氮化硅的悬臂梁试样和拉伸试样前者；体积要比后者小

疲劳试验可阐明体积对循环疲劳的影响，试验中采用了二种不同体积的试样。图10-46是室温下的循环疲劳试验结果，所用的试样是烧结氮化硅的拉伸和锥形悬臂梁二种试样(Masuda 等，1990)。不同体积的二种试样的疲劳极限几乎是相同。

·p. 555·

再介绍在高温下的循环疲劳强度问题。在1000℃和室温下，具有玻璃相的晶界相的烧结氮化硅的数据可作出应力对直到失效的循环次数的 log-log 图，见图10-47。在室温、800℃和1000℃时6mm 直径平头试样的平均张应力强度分别是585MPa、560MPa 和360MPa。箭头指向左面的点表示试样失效的开始点负载，指向右面的表示未失效的循环次数。这里具有较大的分散性，但还是可以看出试样的疲劳寿命还是随应力振幅的降低而增加。

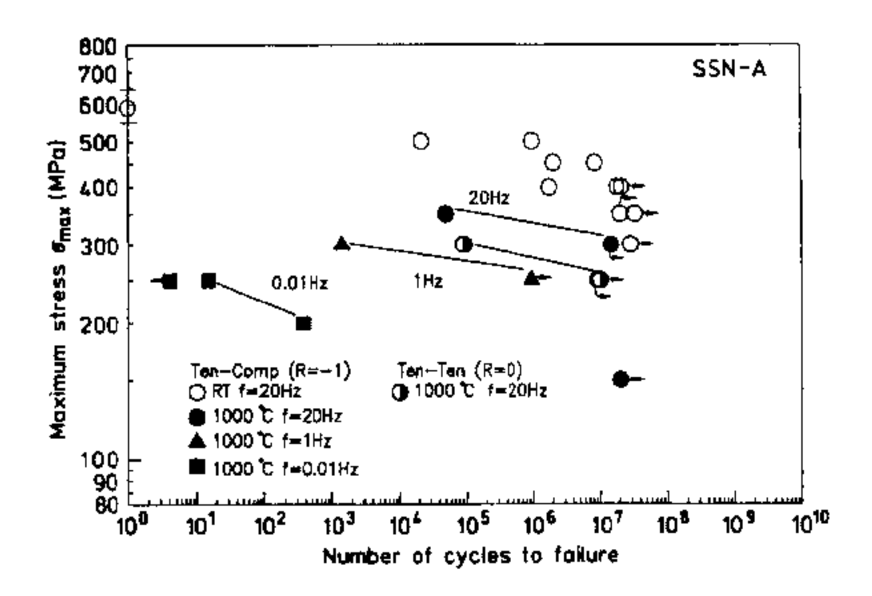


图10-47 在张应力与压缩应力的交变负载下烧结氮化硅的 *S-N* 图。
试验温度是室温和1000℃，在坐标纵轴上的符号是表示所用材料的拉伸强度

·p. 556·

在室温下，10^7次循环后的疲劳强度仅为原始强度的60%。但在1000℃、频率为20Hz、应力比率为－1时，循环疲劳的衰减要比在室温时小。图10-47中表示出与室温循环疲劳特性相比较，1000℃疲劳寿命起始点取决于频率。在高温下频率越低则抗疲劳越差。高温下低的循环疲劳主要由取决于时间-疲劳关系。

在高温下结晶相晶界的烧结氮化硅平均张应力和静态疲劳对循环疲劳的影响见图10-48。这些是在恒定20Hz 频率中控制负载的测试结果。纵轴代表完全相反于疲劳条件，横轴是静态疲劳强度与抗张强度。当温度增加时，静态疲劳强度减少，当温度增加时安全应力范围内时的边界就变成椭圆形。在高温下平均应力作用的近似值可由公式(10-17)表示

·p. 557·

$$\left(\frac{\sigma_a}{\sigma_e}\right)^n + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_s}\right)^n = 1 \tag{10-17}$$

式中，σ_a 是应力振幅，σ_m 是平均应力，σ_e 是交变疲劳强度，σ_s 是静态疲劳强度。n 值随温度

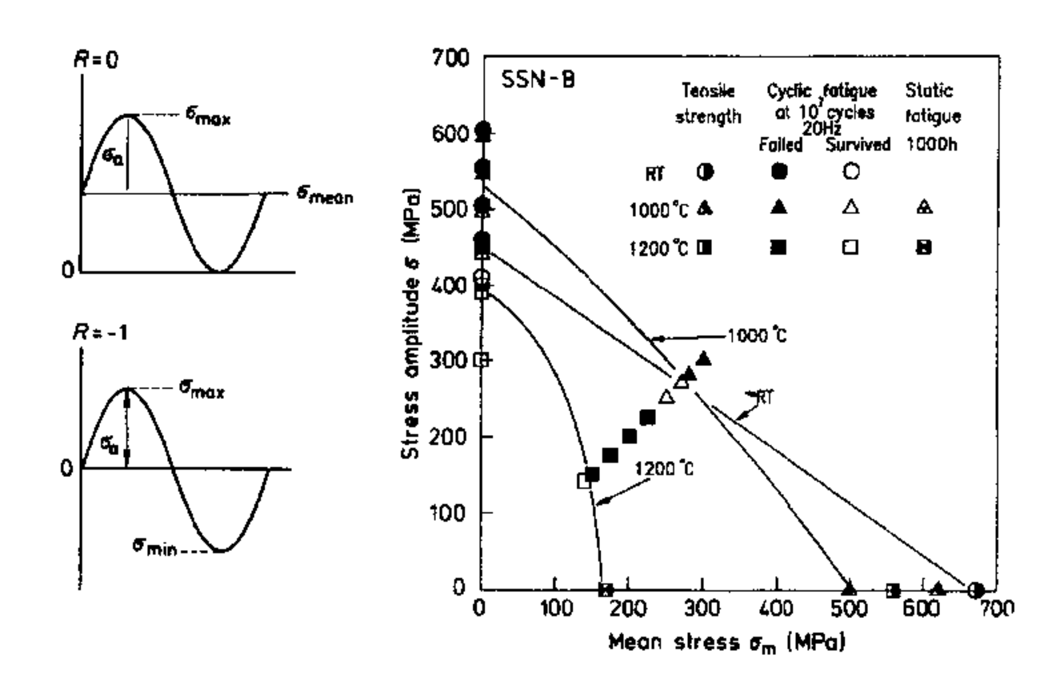


图10-48 在室温、1000℃和1200℃时烧结氮化硅的平均张应力对循环疲劳的影响

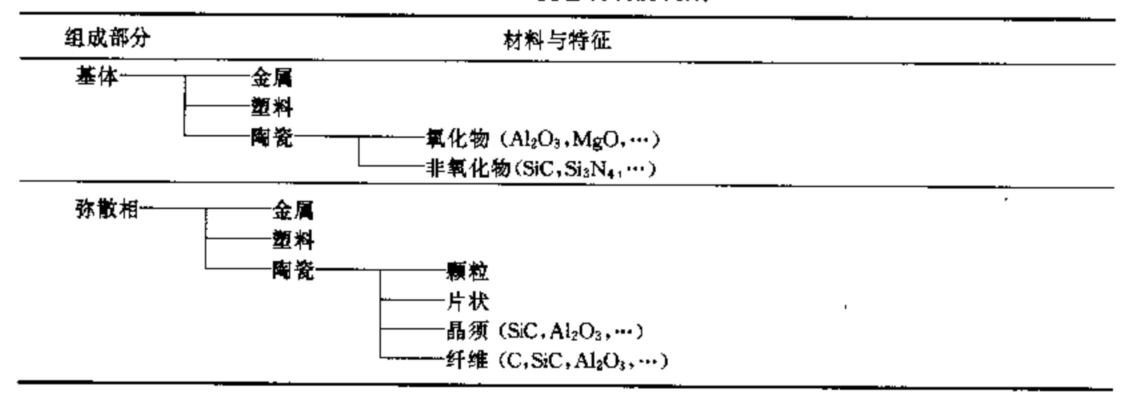
的增加而增加。在较高温度下可由图预测出疲劳强度，它是由交变疲劳试验与静态抗张疲劳试验联结而成的椭圆曲线图中预测出的。对在循环应力下应用的氮化硅材料，这种方法可以测出安全应力试用条件。

10.6 陶瓷基复合材料

10.6.1 定义与分类

以材料组成来定义，复合材料至少由二种材料组成，其分类见表10-22。通常它们是由分散的颗粒、晶须、板粒或长纤维增强聚合物、金属或陶瓷组成。长纤维复合材料可分为

表10-22 复合材料的构成



组成部分	材料与特征		
基体	金属		
	塑料		
	陶瓷	氧化物 (Al_2O_3,MgO,…)	
		非氧化物(SiC,Si_3N_4,…)	
弥散相	金属		
	塑料		
	陶瓷	颗粒	
		片状	
		晶须 (SiC,Al_2O_3,…)	
		纤维 (C,SiC,Al_2O_3,…)	

FRP(纤维增强塑料)，FRM(纤维增强金属)以及 FRC(纤维补强陶瓷)。众所周知，自然界的生物材料也有复合材料，人类的骨就是一个例子。人造的复合材料像 FRP 有许多工程用途。由于碳纤维技术用到 FRP 的进展已经大大提高诸如钓鱼杆、高尔夫棒运动器件、汽

车上的仪表盘、风扇以及飞机上的部件产品的先进性。此外，最近在合成 SiC 长纤维以及它的复合制备工艺上也获得进展，在另一章将介绍 CMC，陶瓷基复合材料方面的进展(见13卷第5章)。

10.6.2 复合材料用的弥散相

典型的晶须与纤维的性能见表10-23，也可见本卷第2章。Al_2O_3纤维是由 $Al_2(OH)_5Cl$ 的水溶液通过纺丝和热处理的方法来制备。碳纤维分为 PAN(聚丙烯腈)型和沥青型二种。它们主要由聚丙烯晴及石油沥青的分解与石墨化来制备。制备过程调节最佳热处理条件可以控制纤维的弹性模量与强度。

·p. 558·

表10-23 各种无机纤维的性能(Hayami,1992)

材料		直径 (μm)	密度 (g/cm³)	抗张强度 (MPa)	弹性模量 (GPa)
玻璃	E-玻璃	10	2.52—2.65	3800(25℃)	75(25℃)
	S-玻璃	10	2.45—2.49	4500(25℃)	85(25℃)
	氧化硅玻璃	1—15	2.19	6000	75
多晶型	C,高强度	7—8	1.70—1.82	2500—4500	190—250
	C,高弹性模量	5—9	1.81—2.1	1900—2500	440—700
	C,低弹性模量		1.5—1.7	700—1000	40—100
	C,沥青型高强度	11	2.1	2100	700
	SiC(NICALON)	10—15	2.55	2400	190
	Al_2O_3	20	3.9	1400	380
单晶	SiC	1—3	3.18	21 000	490—700
	Si_3N_4		3.18	14 000	380
	石墨		1.66	19 000—21 000	500—700
	Al_2O_3	3—10	3.96	15 500—21 000	430—530
复相型	B/W	140	2.46	3700	400
	B/C	140	2.27	3320	390
	SiC/B/W	107	2.65	2500	410
	SiC/W	140	3.30	3400	430
晶须	SiC	(0.05—1.5)×(5—200)	3.18	20 600	481
	Al_2O_3		3.9	21 000	430
	Si_3N_4	(0.1—1.6)×(5—200)	3.18	13 700	378
	石墨		1.7	19 000	710
	Fe		7.9	13 300	210

现已发展二种商业应用的碳化硅长纤维。一种是由化学合成的方法使 SiC 涂在钨丝或碳丝上。另一种叫 NICALON，主要由聚碳硅烷纤维分解成碳化硅纤维，表10-24给出这

表10-24 NICALON 纤维的性能

性能	NL-200	NL-400	NL-500
直径 (μm)	14	14	14
密度 (gcm³)	2.55	2.30	2.4—2.6
电阻率 (Ω·cm)	10^3	10^6	0.5—5.0
抗张强度 (GPa)	2.94	2.94	2.94
弹性模量 (GPa)	196	176	186
热膨胀系数 (×10⁻⁶/℃)	3.1	—	—

·p. 559·

种 NICALON(Nippon Carbon,1990)纤维的性能。尽管在低温时具有极好的性能，但在高温时出现强度衰减。这种衰减主要由 β-SiC 的纳米复合结构，玻璃态碳和无定形的氧化硅

引起。低氧含量的碳化硅纤维的合成也研究出来，但这种陶瓷纤维仍处于发展阶段，可以预计在不久的将来高温 FRC 复合材料性能将会有较大的发展。

晶须可以定义为类针状的单晶体，它的特点是具有很高的强度。晶须通常是由原料的相继的蒸发、分解、气相反应合成而成。广泛用于陶瓷基复合材料的碳化硅晶须是由 SiO_2 与碳原在碳坩埚中反应而成。其它像氧化铝、氧化锆、碳化硅等细颗粒也适合于制备粒子弥散型复合材料，尤其是微米与纳米复合材料。

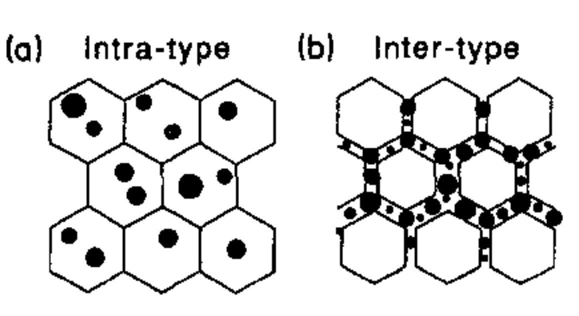
10.6.3 陶瓷基复合材料

金属与陶瓷二类分散剂已经用于陶瓷的补强。前者的主要机理是在陶瓷基体中裂纹尖端的金属相的塑性形变而使应力松驰。一个典型的例子是 WC-Co 合金，其中 Co 添加剂起到双重作用，一是液相烧结促进致密化，另一个是吸收能量而产生高韧性，(>20MPa·$m^{1/2}$)。然而最近主要集中在采用陶瓷分散剂(象颗粒、晶须和长纤维)的陶瓷基复合材料 CMC_s 的研究上。在本节中主要介绍纳米复合材料、晶须补强复合材料以及长纤维复合材料等典型的陶瓷基复合材料。

10.6.3.1 陶瓷纳米复合材料

陶瓷纳米复合材料已由 Niihara 和合作者进行了成功地研究(Niihara，1991a，b；Niihara 和 Nakahira，1991)。陶瓷基复合材料可划分为微米和纳米二类复合材料。在微米复合材料中，诸如颗粒、板粒、晶须以及纤维的微米级大小的第二相弥散在基体的晶界上。此类材料主要目的是改善断裂韧性。而纳米复合材料可分为三类：晶内型、晶间型以及纳米-纳米型复合材料，见图10-49(Niihara，1991b)。在晶内及晶间型的纳米复合材料中，见图10-49(c)，纳米尺寸的粒子主要分别分散在基体的晶粒内和晶界上。正如后面介绍的这些材料导致硬度、快速断裂强度、断裂韧性、抗蠕变性以及疲劳强度等性能，从室温到高温均得到改善。而纳米-纳米复合材料是由纳米大小的分散剂与基体纳米晶粒组成，这种复合材料会产生一种全新的性能，象金属所具有的可加工性，超塑性等。

•p. 560•



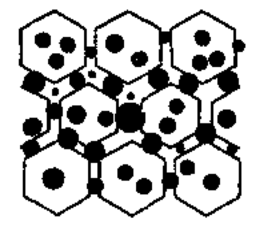
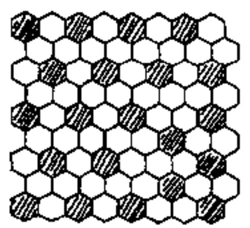



图10-49 陶瓷纳米复合材料的分类

最初阶段陶瓷纳米复合材料是由 CVD 方法成功地制备。但后来人们认识到实际需要复杂形状的部件，采用粉末冶金工艺来制备工程陶瓷更有希望。因此就发展出 Al_2O_3/SiC、Al_2O_3/Si_3N_4、Al_2O_3/TiC、莫来石/SiC、B_4C/TiB_2、SiC/无定形 SiC 以及 Si_3N_4/SiC 等许多类的纳米复合材料，这些材料均采用粉末冶金技术制备，像无压烧结、热压与高温等静压等工艺。从 Niihara 在1989年研究出 Al_2O_3/5Vol%SiC 纳米复合材料的透射电子显微镜照片的例子图10-50

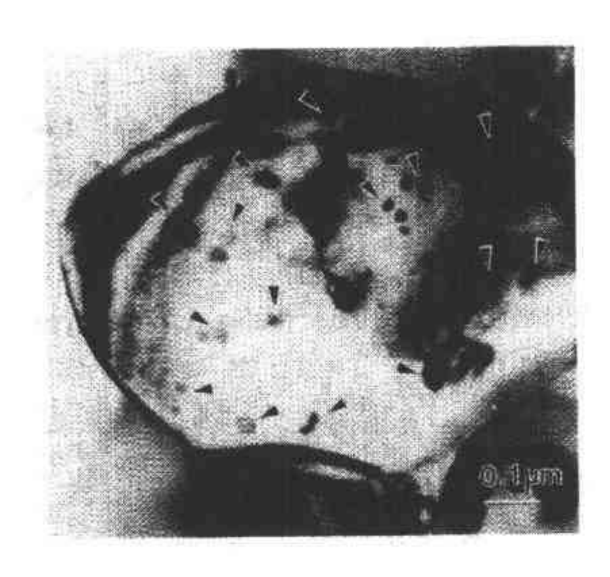


图10-50 Al_2O_3-5Vol%SiC 纳米复合材料的透射电镜图。箭头指的是 SiC 粒子

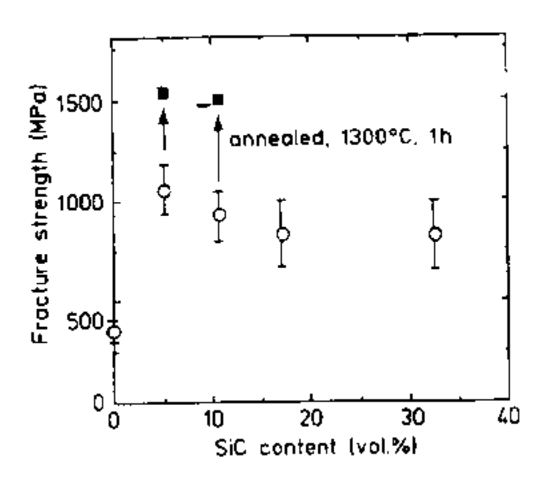


图10-51 Al_2O_3-SiC 纳米复合材料中纳米尺寸 SiC 分散剂对断裂强度的改善

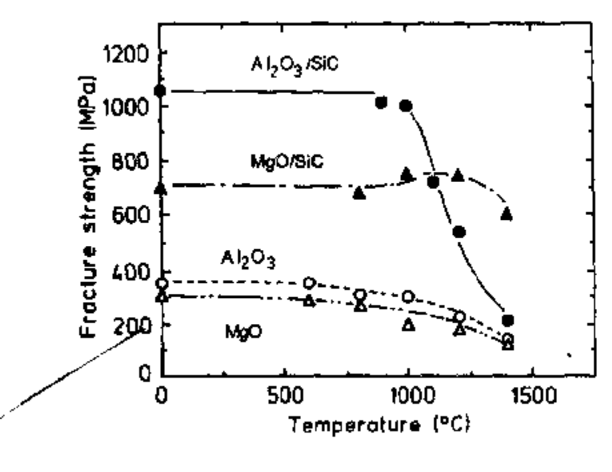
(Niihara, 1989b) 可以看到，大多数较细的 SiC 颗粒(<0.2μm)主要分散在基体晶内，而有些较大的 SiC 颗粒则分散在晶界上。在 MgO/SiC、Al_2O_3/Si_3N_4和天然莫来石/SiC 等纳米复合材料也获得类似的观察。此类材料定义为晶内型纳米复合材料，纳米尺寸的粒子主要分布在基体的晶粒内。另一类晶内/晶间型纳米复合材料[图10-49(c)]可以通过控制烧结条件来制备。添加纳米 SiC、Si_3N_4到基体晶粒内可以大为改善断裂强度、断裂韧性等力学性能。图10-51(Niihara 与 Nakahiro, 1991)是 Al_2O_3/SiC 纳米复合材料的断裂强度随 SiC 含量增加而变化情况。从中可以看出，仅添加5Vol%的纳米 SiC 颗粒 Al_2O_3的强度几乎增加了3倍。如果进一步将材料在空气或惰性气氛中1300℃下退火处理，它的强度进一步增加，可以达到1550MPa。同时也发现另一些纳米复合材料的断裂强度显著地改善。表10-25(Niihara, 1990)示出有关各种纳米复合材料的性能指标。从中可以看出纳米复合材料断裂韧性显著增加。

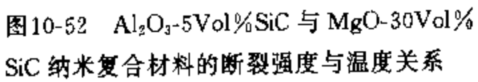
表10-25 各种陶瓷纳米复合材料的力学性能的改善

复合材料系统	断裂韧性 ($MPa\cdot m^{1/2}$)	弯曲强度 (MPa)	最高使用温度(℃)
Al_2O_3/SiC	3.5→4.8	350→1520	800→1200
Al_2O_3/Si_3N_4	3.5→4.7	350→850	800→1300
MgO/SiC	1.2→4.5	340→700	600→1400
Si_3N_4/SiC	4.5→7.5	850→1550	1200→1400

·p. 561·

纳米粒子弥散的复合材料高温强度也显著地得到改善。图10-52(Niihara, 1989a)研究出 Al_2O_3与 MgO 基纳米复合材料的断裂强度随温度变化的情况。单相的 Al_2O_3或 MgO 陶瓷的室温、高温强度较低，而 Al_2O_3/SiC、MgO/SiC 纳米复合材料的强度从室温到1000℃均显著地改善，而 MgO/SiC 纳米复合材料的高温强度改善最大，从1000℃到1400℃的温度范围，含30Vol%SiC 的 MgO 纳米复合材料要比单相 MgO 的高温强度要高。氧化物陶瓷的高温强度衰减主要是由于晶界的滑移、空穴的形成和扩散蠕变。而分散在基体晶粒中的纳米颗粒使断裂时产生穿晶断裂而不是沿晶断裂，见 Niihara(1991c)的工作。这种现象




图10-52　Al_2O_3-5Vol%SiC 与 MgO-30Vol%SiC 纳米复合材料的断裂强度与温度关系

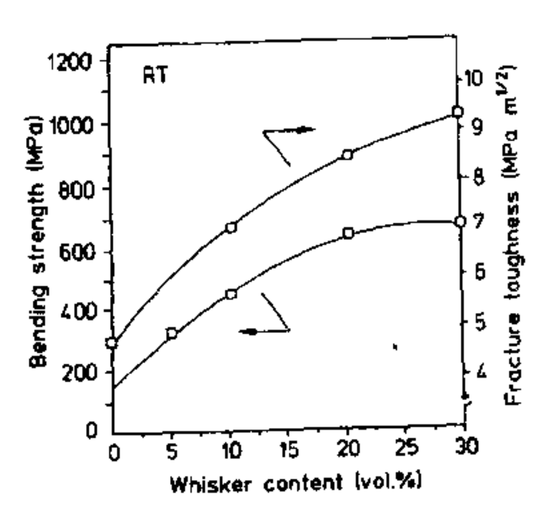


图10-53　Al_2O_3/SiC 晶须复合材料的断裂强度和断裂韧性

在1000℃温度以上已可观察到。综上所述，高温强度增加的原因，主要是由于基体晶粒中的分散剂产生位错钉扎效应而限制了晶界滑移和空穴、蠕变形变的缘故。结论是：纳米复合材料的力学性能改善实际上是由纳米粒子弥散造成。对许多陶瓷来说，这种纳米粒子的弥散可以极明显地增加它的断裂强度和韧性。

10.6.3.2　晶须弥散复合材料

近年来已对晶须补强的复合材料进行了许多研究。最有效的成果是 SiC 晶须补强的 Al_2O_3和莫来石复合材料，是在美国橡树岑国家实际室进行的(Tiges 和 Becher，1987)(参阅本卷第8章)。他们报道了由于添加 SiC 晶须，使材料的断裂强度和断裂韧性显著地改善，见表10-26(Becher 和 Wei，1984；Wei 和 Becher，1985)。这些复合材料具有极好的蠕变特性。Al_2O_3/20Vol%SiC(w)的复合材料的抗热震温度达 $\Delta T_c=900$℃，比单体氧化铝(ΔT_c <400℃)要高出许多。这种复合材料实际已用作切割刀具。图10-53(Tiegs 和 Becher，1987)是该材料的断裂强度和韧性与 SiC 晶须添加量之间的关系。

•p. 562•

当晶须添加量增加时，力学性能同样可以得到改善。此外还报道了莫来石/SiC，ZrO_2/SiC，MgO/SiC 和 Si_3N_4/SiC 等几种晶须补强的复合材料，但它们主要采用热压工艺。但从商业角度考虑，要制备一定形状和低成本的部件，更多的是采用气压烧结和无压烧结工艺。晶须复合材料的强化与增韧机理通常认为是在裂纹尖端后面产生裂纹的钉扎、挠道以及晶须拨出等。这些方面在本卷第8章中介绍得会更详细。

表10-26　Al_2O_3/20Vol%SiC(w)、莫来石/20Vol%SiC(w)晶须增强的复合材料的性能

材料	K_{Ic}(25℃)(MPa·m$^{1/2}$)	弯曲强度(MPa)	
		25℃	1200℃
CR-10 Al_2O_3 composite	9.0	805	520
Linde-A Al_2O_3 composite	8.6	600	450
Al_2O_3	4.6		
Mullite composite	4.6	438	
Mullite	2.2		

10.6.3.3 长纤维补强复合材料

众所周知,C/C复合材料是一种典型的商品用的长纤维补强复合材料。它是由化学气相渗透(CVI)的方法制备(Stinton 等,1986),在此种方法中,用碳氢化合物前驱体渗进由碳纤维编织成一定形状的部件中,再经过碳化等工序。由于 NICALON 纤维的进展加速了纤维补强陶瓷基复合材料的研究,各种类型的纤维补强陶瓷基复合材料基本上是由碳纤维或 SiC 纤维采用热压工艺制备而成。表10-27(Niihara,1989)列出了几种典型的纤维补强复合材料的强度与韧性。可以看出,力学性能尤其是断裂韧性有明显的改善。人们感兴趣的 SiC/SiC(f)复合材料是由一种 SiC 的前驱体通过化学气相渗透进一定形状的 SiC 纤维编织的部件而成的。表10-28(SEP,1988)列出一些 SiC/SiC(f)复合材料的物理和力学性能。虽然目前此类材料价格很昂贵,但它的断裂韧性与高温性能特别优良。因此为了降低这种材料的价格,新的工艺方法将要有引人注目的突破。

·p. 563·

表10-27 陶瓷纤维补强复合材料性能

复合材料	K_{Ic} (MPa·m$^{1/2}$)	断裂强度 (MPa)		
		RT	1000℃	1200℃
LAS/SiC 纤维	1.2→24	850	820	
SiC/SiC 纤维	3.5→33	300	400	280
SiC/碳纤维	3.5→36	500	700	700
Si_3N_4/碳纤维	4.6→29	481		443

表10-28 二维编织的 NICALON 纤维补强的 SiC/SiC 纤维复合材料的性能

纤维含量:40%
密度: 2.6g/cm^3
气孔率: 8%-15%

温度(℃)		23	1000	1400
抗张强度 (MPa)		200	200	150
杨氏模量 (GPa)		230	200	170
弯曲强度 (MPa)		300	400	280
抗压强度^a(MPa)	∥	580	480	300
	⊥	420	380	250
断裂韧性(MPa m$^{1/2}$)		30	30	30
热扩散系数^a×10^{-6}(m^2/s)	∥	12	5	5
	⊥	6	2	2
热膨胀系数 ×10^{-6}(K^{-1})	∥	3		
	⊥	2.5		

a ∥,平行于纤维补强方向;⊥,垂直于纤维补强方向。

10.7 致　谢

作者感谢悉尼大学的 M.V.Swain 教授,日本无机材质所的 M.Mitomo 博士和大阪大学的 K.Niihara 教授,他们提供许多有益的意见。

10.8 参考文献

Anderson, C. A., Bratton, R. (1977) *Ceramic Materials for High Temperature Turbines*, Final Report, U.S. Energy Res. Dev. Adm. Contract No. EY-76-C-05-5210, Aug. 1977.

Banno, H., Asano, Y. (1987), *Ceramics for Automobiles*. Tokyo: Sankaido, p. 163.

Becher, P. F., Wei, G. C. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, C-267.

Claussen, N., Steeb, J., Pabst, R. F. (1977), *Am. Ceram. Soc. Bull. 56*, 559.

Davidge, R. W., Evans, A. G. (1970), *Mater. Sci. Eng. 6*, 281.

Deeley, G. G., Herbert, J. M., Noore, N. C. (1961), *Powder Metall. 8*, 145.

Evans, A. G. (1974), *Int. J. Fract. 10*, 251.

Garvie, R. C., Hannink, R. H., Pascoe, R. T. (1975), *Nature 258*, 703.

Griffith, A. A. (1920), *Phil. Trans. R. Soc. 221*, 163.

Hayami, R. (1992), *Silicon Carbide, Silicon Nitride and Fiber Reinforced Ceramics*. Osaka: TIC, p. 399.

Hirosaki, N., Mitomo, M. (1992), *Preprint of 63rd Meeting*, 124th Committee of Japanese Academy, p. 1.

Inoue, H., Komeya, K., Tsuge, A. (1982), *J. Am. Ceram. Soc. 65*, C-205.

Jack, K. H., Wilson, W. I. (1972), *Nature (London), Phys. Sci. 238*, 28.

Jenett, H., Bubert, H., Grallath, E. (1989), *Fresenius Z. Anal. Chem. 333*, 502.

Jorgensen, P. J. (1965), *J. Am. Ceram. Soc. 48*, 207.

Kanzaki, S., Tabata, H. (1985), in: *New Material Series: Mullite*: Somiya, S. (Ed.). Tokyo: Uchida Rokakuho, p. 51.

Kawakubo, T., Komeya, K. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 400.

Kawashima, T. (1990), in: *Silicon Nitride Ceramics 2*: Mitomo, M., Somiya, S. (Eds.). Tokyo: Uchida Rokakuho, p. 135.

Kawashima, K., Okamoto, H., Yamamoto, H., Kitamura, A. (1991), *J. Ceram. Soc. Jpn. 99*, 320.

Kennedy, P., Shennan, J. V., Braiden, P., McLaren, J., Davidge, R. W. (1973), *Proc. Br. Ceram. Soc. 22*, 67.

Komeya, K. (1984), *Am. Ceram. Soc. Bull. 63*, 1193.

Komeya, K., Inoue, H. (1969), Japanese Patent No. 703695.

Komeya, K., Kotani, H. (1986), *JSAE Rev. 7(3)*, 72.

Komeya, K., Komatsu, M., Kameda, T., Goto, Y., Tsuge, A. (1991a), *J. Mater. Sci. 26*, 5513.

Komeya, K., Meguro, T., Asayama, M., Kameda, T., Umebayashi, M. (1991b), in: *Proc. 1st Int. Symp. on the Science of Engineering Ceramics*, Kimura, S., Niihara, K. (Eds.). Tokyo: The Ceramic Society of Japan, p. 205.

Lange, F. F. (1982), *J. Mater. Sci. 17*, 247.

Lange, F. F. (1983), *Am. Ceram. Soc. Bull. 62*, 1369.

Masuda, M., Soma, T., Matsui, M., Oda, I. (1988), *J. Ceram. Soc. Jpn. 96*, 277.

Masuda, M., Yamada, N., Soma, T., Matsui, M., Oda, I. (1989), *J. Ceram. Soc. Jpn. 97(5)* 520.

Masuda, M., Soma, T., Matsui, M. (1990), *J. Eur. Ceram. Soc. 6*, 253.

Matsui, M., Masuda, M., Nakatsuji, Y. (1991), in: *Proc. 1st Int. Symp. on the Science of Engineering Ceramics*: Kimura, S., Niihara, K. (Eds.). Tokyo: The Ceramic Society of Japan, p. 177.

Mitomo, M. (1976), *J. Mater. Sci. 11*, 1103.

Mitomo, M. (1991a), *Prepr. of Symp. on Oxidation Non-oxide Ceram.*, Metall. Soc. Jpn., Tokyo, p. 1.

Mitomo, M. (1991b), in: *Proc. 1st Int. Symp. on the Science of Engineering Ceramics*, Kimura, S., Niihara, K. (Eds.). Tokyo: The Ceramic Society of Japan, p. 101.

Murata, Y., Smoak, R. H. (1978), in: *Proc. Int. Symp. on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics*: Hakone, p. 545.

Nakajima, M. (1991), in: *Proc. 9th Fine Ceram. Symp.*: Engineering Research Association for High Performance Ceramics, Tokyo, p. 121.

Nakatsuji, Y., Yamada, N., Tsuruta, H., Masuda, M., Matsui, M. (1992), in: *Fracture Mechanics of Ceramics*: Bradt, R. C., Hasselman, D. P. H., Munz, D., Sakai, M., Shevchenko, V. Ya. (Eds.). New York: Plenum, Vol. 10, p. 211.

Niihara, K. (1989a), in: *Proc. 1st Jpn. Int. SAMPE Symp.*: Igata, N., Kinbara, I., Kishi, T., Nakata, E., Okura, A., Urya, T. (Eds.). Tokyo: Nikkan Kogyo Shinbun, p. 1120.

Niihara, K. (1989b), *Proc. MRS Int. Meeting on Advanced Materials*, Vol. 4: Hamano, Y., Kamigaito, O., Kishi, T., Sakai, M. (Eds.). Pittsburgh, PA: Mater. Res. Soc., p. 129.

Niihara, K. (1989c), in: *Fine Ceramics*: Okuda, H., Izeki, T., Komeya, K., Niihara, K. (Eds.). Tokyo: Japan Standardization Association, p. 61.

Niihara, K. (1990), *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall. 37*, 348.

Niihara, K. (1991a), *Ann. Chim. (Paris), 16*, 479.

Niihara, K. (1991b), *J. Ceram. Soc. Jpn. 99(10)*, 974.

Niihara, K., Nakahira, A. (1991), in: *Advanced Structural Inorganic Composites*: Vincenzini, P. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, p. 637.

Nippon Carbon (1990), *NICALON Catalog*.

Oyama, Y., Kamigaito, O. (1971), *Jpn. J. Appl. Phys. 10*, 1637.

Popper, P., Ruddesden, S. N. (1961), *Trans. Br. Ceram. Soc. 60*, 603.

Prochazka, S., Charles, R. J. (1973), *Am. Ceram. Soc. Bull.* 52, 885.

Seltzer, M. S. (1977), *Am. Ceram. Soc. Bull. 56*, 418.

SEP (1988), *CERSEP Catalog*.

Shimamori, T., Kato, T., Matsuo, Y. (1988), *Progress in Fine Ceramics in Next Generation Research*: Engineering Research Association for High Performance Ceramics, Tokyo, p. 115.

Stinton, D. P., Capto, A. J., Lowder, R. D. (1986), *Am. Ceram. Soc. Bull. 65*, 347.

Suzuki, K., Sasaki, M. (1984), presented at US-Japan

Seminar on Fundamental Structural Ceramics, Seattle.
Swain, M. V. (1985), *Acta Metall. 33*, 2083.
Tanaka, H. (1973), *Seimitsukikai 39*, 917.
Tiegs, T. N., Becher, P. F. (1987), *Am. Ceram. Soc. Bull. 66*, 339.
Tsuge, A., Nishida, K. (1978), *Am. Ceram. Soc. Bull. 57*, 424.
Tsuge, A., Nishida, K., Komatsu, M. (1975), *J. Am. Ceram. Soc. 58*, 323.
Tsuge, A., Inoue, H., Komeya, K. (1979), presented at 81st Annual Meeting, Am. Ceram. Soc., April.
UBE (1989), UBE-E10 Catalog.
Ukyo, Y., Wada, S. (1989), *J. Ceram. Soc. Jpn. 97*, 872.
Urashima, K., Tajima, Y., Watanabe, M. (1992), in: *Fracture Mechanics of Ceramics*: Bradt, R. C., Hasselman, D. P. H., Munz, D., Sakai, M., Shevchenko, V. Ya. (Eds.). New York: Plenum, p. 235.
Wei, G. C., Becher, P. F. (1985), *Am. Ceram. Soc. Bull. 64*, 298.
Wild, S., Grieveson, P., Jack, K. H. (1972), *Special Ceramics 5*, Popper, P. (Ed.). Stoke on Trent, UK: British Ceramic Research Association, p. 377.
Yamada, K., Nishio, H., Okamoto, H., Umebayashi, S., Kishi, K. (1989), presented at 3rd Int. Symp. Ceramic Materials and Components for Engines, Las Vegas, Nov. 1988.
Yamada, T., Kotoku, Y. (1989). *Jpn. Chem. Ind. Assoc. Mon. 42*, 8.
Yamamoto, Y. (1992), in: *Silicon Carbide, Silicon Nitride and Fiber Reinforced Ceramics:* Osaka: TIC, p. 399.

一般阅读资料

Bradt, R. C., Evans, A. G., Hasselman, D. P. H., Lange, F. F. (Eds.) (1974–1986), *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 1–8. New York: Plenum.
Chen, I.-W., Becher, P. F., Mitomo, M., Petzow, G., Yen, T.-S. (Eds.) (1992), *Silicon Nitride Ceramics, Scientific and Technical Advances*, MRS Symp. Ser., Vol. 287. Pittsburgh, PA: Materials Research Society.
Davidge, R. W. (1979), *Mechanical Behavior of Ceramics*. New York: Cambridge University Press.
Hampshire, S. (1986), *Non-oxide Technical Engineering Ceramics*. Amsterdam: Elsevier.
Kimura, S., Niihara, K. (Eds.) (1991), *Proc. 1st Int. Symp. on the Science of Engineering Ceramics*. Tokyo: Ceramic Society of Japan.
Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R. (1976), *Introduction to Ceramics*. New York: Wiley.
Richerson, D. W. (1982), *Modern Ceramic Engineering*. New York: Marcel Dekker.
Riley, F. L. (Ed.) (1977), *Nitrogen Ceramics*. Leyden: Noordhoff Int.
Riley, F. L. (Ed.) (1983), *Progress in Nitrogen Ceramics*. Boston: Martinus Nijhoff.
Tressler, R. E., McNallan, M. (Eds.) (1990), *Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramics*. Westerville, OH: American Ceramic Society.

11 陶瓷超离子导体

Sukhvinder P. S. Badwal
CSIRO Division of Materials Science and Technology, Clayton, Victoria, Australia
(田顺宝译 郭景坤校)

目录

符号与缩语表

A 横截面
A_1 在 Arrhenius 关系中指前因子且与温度无关
a_o 氧活度
C 电容
C_i 离子缺陷浓度
C_{dl} 双电层电容
C_g 几何电容
C_{gb} 晶界电容
D_i 离子扩散系数
D_t 示踪原子扩散系数
e 电子电荷
E 电导活化能
E_m 电动势
E_{OCV} 开路电压
F 法拉第常数
F_o 在阻抗弧中的弛豫频率
f 相关因子
f_0 跃迁尝试频率
ΔG 反应自由能
ΔG_m 离子跃迁吉布斯自由能
H_R Haven 比
ΔH_m 离子迁移焓
ΔH 反应热
I 电流
J_d 跃迁距离
k 玻尔兹曼常量
L 电位探针间距离
n 电极完全反应所需电子数
N_o 单位体积中阴离子位置数
P_{O_2} 氧分压
P_θ $t_i=0.5$ 时氧分压
R 气体常数
R 电阻

R_{gb}　晶界电阻

R_l　晶格电阻

ΔS_m　离子迁移熵

T　温度

t_i　离子迁移数

t_i^{av}　平均离子迁移数

V　电压降

V'　过电位

$[V_o]$　缺位浓度

Z　核电荷

Z_e　离子电荷

Z_0　阻抗

Z_0'　阻抗实部

Z_0''　阻抗虚部

α　Cole-Cole 图中分布参数

$\alpha\,\pi/2$　阻抗弧的压低角

γ　几何因子

μ_i　离子迁移率

μ_{O_2}　氧化学位

$\mu_{O_2}^0$　标准氧化学位

σ_e　电子电导率

σ_i　离子电导率

σ_T　总电导率

τ_0　在阻抗平面中和电极或电解质弧有关的时间常数

$\varphi_{F,E}$　燃料/电效率

ω　角频率

AC　交流电

DC　直流电

DTA　差热分析

EMF　电动势

IR　在电化学电池中的欧姆电位损耗

NMR　核磁共振

PSZ　部分稳定氧化锆

SOFC　固体氧化物燃料电池

TEM　透射电子显微镜

TGA　热重分析

XPS　X 射线光电子谱

·p.570·

11.1 导　论

超离子导体(或快离子导体)是指这样一类材料:它们可以是晶体、玻璃或聚合物;离子在这些材料中的迁移是快的(在器件工作温度,$\sigma>10^{-4}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$);电子电导率很低;在电场作用下,材料发生迁移。确切地说,相对于熔融态或液态而言,这些材料是在固态具有离子导电性的电解质。它们和液体电解质不同,固体中导电对离子是有选择的,通常有一种可移动的离子。这类材料的发现已有几十年的历史。例如,Nernst(1899)证实了在升高温度时,通过 ZrO_2-Y_2O_3的电导主要是由于可移动的氧离子。在固体电解质中,离子导电性常限于电解域,这是与温度和离子迁移数>0.99的电活性物质的化学位有关的导电区(Patterson,1971,1974;Heyne,1977)。

离子导体分为三种主要材料:(i)晶体化合物,例如氧离子导体有氧化锆、氧化铈、氧化钍和氧化铋基材料,阳离子导体有 Na^+和取代的(Li^+,K^+,Ag^+,NH_4^+,H_3O^+)β(β″)-氧化铝;AgI;$RbAg_4I_5$;Li_3N;Nasicon 和其它一些材料。(ii)非晶材料如 玻璃(Na^+,Li^+和 K^+导体)。(iii)聚合物(离子交换或碱金属盐溶剂化物,如 Nafion 和聚乙烯氧化物)。本章的陶瓷超离子导体属于第一类材料。

陶瓷可以是绝缘体、电子导体(金属或半导体)或离子导体。导电方式一般与材料的晶体结构、每种载流子的浓度[离子和电子的(n 或 P 型)]、温度和带隙有关。在晶体化合物中,离子导电发生在完全限定的主晶格中,在任何给定温度测定离子导电性时,组成和结构都起主要作用。很多材料在室温时是绝缘体或不良导体,但随着温度的升高,它们成为良好的导体(例如,氧化锆基电解质)。大多数是混合导体,即电子和离子缺陷同时迁移。但是作为合格的电解质材料,电子载流子的浓度必须比离子缺陷小几个数量级。

与全球人口不断增长相联系的对能源要求的增加,发达国家和发展中国家都已对环境施加强大的压力。因此,我们为保护环境,改善和维持生活水准,必须大力发展新技术,以减少污染和温室气体,有助于保护有限可用的资源。在这方面,超离子导体可能起日益增长的重要作用。

·p.571·

超离子材料已用于传感器、电池和燃料电池,对污染监测和控制、能量保存和转化正起不断增长的作用。目前有几种超离子导体器件已商业化,其它正在发展中。快离子导体气体传感器正用在化学和冶金工业中作过程或质量控制,少数用于中等大小锅炉和热电厂以改善燃烧效率,也用在汽车中增加燃烧效率和减少排放,通常用于污染控制和监测。Beta-氧化铝或其它类似电解质二次电池对车辆牵引和电站储能已取得重大进展。热和电一起产生的固体氧化物或陶瓷(也称第三代)燃料电池正广泛试用。高能密度电池设计正在发展中。

本章首先简要阐述超离子导电基本理论,然后是通常研究超离子导体迁移、热力学和动力学性质的各种方法。用陶瓷超离子导体的伽伐尼电池精确提供重复的热力学数据。热力学性质部分也讨论伽伐尼电池用来测定二元和三元金属氧化物、氟化物和碳化物的生成自由能和在固体或熔融物质中测定电化学物质的活度(即在熔融金属、合金或非化学计

量氧化物中氧的活度)。其次描述一些材料,强调两类有重大技术意义的材料。它们是氧离子导体(氧化锆、氧化铈、氧化铋、氧化钍)和 Na^+ 或取代的(Ag^+,K^+,H_3O,NH_4^+ 等)beta (β,β'')-氧化铝。也有一部分研究陶瓷显微结构和迁移性质的关系。

最后,叙述陶瓷超离子导体在新技术领域的应用和几种超离子导体器件。

11.2 超离子导电的基本理论

本节主要叙述超离子导电的基本理论。详细讨论对离子导电、晶体结构和晶格无序起决定作用的点缺陷的生成和性质之间的关系。迁移机理不在本章范围内叙述,读者可参阅有关书籍和文章(Geller,1977;Glasser,1973;Hagenmuller 和 Van Gool,1978;Hladik,1972;Mahan 和 Roth,1976;Mitoff,1966;Seltzer 和 Jeffee,1973;Sorensen,1981;Subbarao,1980;Tallan,1974;Van Gool,1973;Vashishta 等,1979;Wheat 等,1983)。

·p. 572·

在超离子导体中,其浓度由组成确定的点缺陷与高离子电导有关。一般说来,离子缺陷浓度比电子缺陷大得多,且固体行为几乎像纯离子导体。但是,必须区分低(或稀)点缺陷浓度如碱金属卤化物,AgBr 等,它们在固态有很低的电导率和高的离子迁移活化能,以及高点缺陷浓度[例如,掺杂氧化锆——在阴离子亚晶格有空的点阵位置(Etsell 和 Flengas,1970)],或高无序阳离子亚晶格(例如,β 或 β''-氧化铝,$RbAg_4I_5$)(Heyne,1977;Kasper,1978;Kennedy,1977;Powers 和 Mittof,1978)。阳离子常有不同的电价(变价),进而使缺陷浓度增加。这些阳离子可以取代正常晶格位置上的一个离子或进入一个间隙位置。阴离子电导来自间隙位置的阴离子或阴离子缺位。阳离子导电由间隙阳离子或阳离子缺位的存在而引起。例如,在用掺杂剂如 CaO,MgO,Y_2O_3,Sc_2O_3,Yb_2O_3 生成的氧化锆(ZrO_2),氧化铈(CeO_2)或氧化钍(ThO_2)萤石型固溶体中,渗杂剂阳离子占据一个正常晶格位置,为保持电中性,在氧亚晶格中产生缺位以补偿 Zr^{4+} 和较低价掺杂阳离子之间的电荷差。这些缺位杂乱分布在晶体点阵中产生高的离子电导。在 Na^+beta(β,β'')-氧化铝中,Na^+是处于结晶学松散层的无序阳离子,在 Na^+占据层中有效位置数大于 Na^+离子数。因此,Na^+离子分布在大量位置上。许多固体电解质(例如氧离子导体,取代 beta-氧化铝,CaF_2)在室温是不良导体,但在高温随着亚晶格无序度增加而没有任何相转变发生时则成为良导体。其它材料如 Bi_2O_3和某些银盐、铜盐(Takahashi 和 Iwahara,1973;Wiedersich 和 Geller,1970)经一级相变从低温的不良导电态转变为高温的高导电态。当然,从结构观点来说,在超离子导体中要有畅通的离子通道,且供离子占据的有效位置数需多于移动离子数。材料的离子电导和迁移来自电场作用下离子缺陷跃迁到邻近的有效位置,可用下式表示:

$$\sigma_i = C_i(Ze)\mu_i \tag{11-1}$$

式中,μ_i 是离子迁移率,C_i 是离子缺陷浓度或每单位体积中的导电离子,Z_e 是离子载流子的电荷数。在一个典型固体中,电子缺陷迁移率比离子缺陷高几个数量级。因此,在一个离子导电占优势的材料中,离子缺陷浓度必须很高(在百分比区),而电子载流子的浓度应可忽略不计。

离子电导率和温度的关系通常用 Arrhenius 关系表示:

$$\sigma_i T = A_i \exp[-E/(kT)] \tag{11-2}$$

式中，A_i 是指前因子且与温度无关，E 是活化能，k 是波尔兹曼常量，T 是温度。Kilner 和 Steele(1981)已导出下列氧离子导电固体电解质中阴离子迁移率的一般方程：

$$\mu_i = [Ze/(kT)] J_d^2 f_0 \gamma \exp[-\Delta G_m/(kT)] \tag{11-3}$$

式中，J_d 是跃迁距离，f_0是跃迁尝试频率，γ 是几何因子，ΔG_m 是跃迁的吉布斯自由能。其它离子导体可用类似表达式(Goodenough，1983)。

·p. 573·

对稀固溶体(低掺杂浓度)，用缺位浓度($[V_o]$)，单位体积中阴离子位置数 N_0和方程(11-1)中的迁移率代入，能写出下列离子电导率的表达式(Kilner 和 Steele，1981)：

$$\sigma_i T = \frac{[V_o] N_0 (Z_e)^2}{k} J_d^2 f_0 \gamma \exp(\Delta S_m/k) \exp[-\Delta H_m/(kT)] \tag{11-4}$$

$$= A_t \exp[-\Delta H_m/(kT)] \tag{11-5}$$

式中，ΔH_m 是离子迁移焓。log(电导率×T)对温度倒数的图应是一条直线，其斜率是离子迁移焓，截距是指前因子。但是通常 Arrhenius 图的斜率随着温度升高连续向较低活化能方向转变(Abelard 和 Baumard，1982；Adham 和 Hammou，1983；Badwal，1984；Badwal 和 Swain，1985；Baumard 和 Abelard，1984；Casselton，1970；Ioffe 等，1975)。在萤石型氧化物固体电解质的情况下，这种现象是由于缺位和掺杂剂阳离子在低温生成不同程度的络合物，且随着温度升高络合物离解作用亦增加的缘故(Baumard 和 Abelard，1984；Hohnke，1981；Kilner，1983；Kilner 和 Faktor，1983；Kilner 和 Waters，1982；Nakamura 和 Wagner，1980，1986；Schmalzried，1977；Wang 等，1981)。这些作者中有几位讨论了生成两价中性络合物和三价掺杂阳离子带电络合物的问题。在稀固溶体区，掺杂阳离子和缺位之间是简单的联系；而在浓固溶体区，掺杂阳离子和缺位之间是较高有序的络合物(包含几个最近邻)且考虑缺位的有序。在低温下，方程(11-2)中的活化能包含缺陷形成焓和缺位迁移焓。在高温区，当缺陷簇完全离解时，活化能就等于缺位迁移焓。相关物生成的结合能和掺杂剂类型、掺杂剂阳离子电荷及阳离子尺寸有关。

电导率也和扩散系数(D_i)有关，可用 Nernst-Einstein 关系表示

$$\sigma_i = \frac{C_i (Z_e)^2}{kT} D_i \tag{11-6}$$

如果方程(11-6)用在同位素扩散(D_t)中，应包含相关因子(f)，用下式表示：

$$f = \frac{C_i (Z_e)^2}{\sigma_i kT} D_t = \frac{D_t}{D_i} = H_R \tag{11-7}$$

相关因子通常在0.5—1之间，取决于迁移机理，并常写作 Haven 比，即 H_R(Compaan 和 Haven，1956；Haven，1978；Le Claire，1973)。

11.3 在超离子导体中研究迁移和动力学性质的方法

·p. 574·

现将研究超离子导体或以这些材料为基础的固体电解质电池的迁移、动力学和热力学性质的几种常用方法分述如下。对迁移机理的完全理解，仅用电测量或电化学测量是不够的，必须把这些测量和表征方法如 X 射线衍射、中子衍射、扫描和透射电子显微镜、

DTA/TGA、光学显微镜、NMR、红外和拉曼(Raman)光谱结合起来。在研究条件下，系统的传输性质、晶体结构和陶瓷显微结构(相集合，晶粒尺寸分布，气孔率，表面积，晶界密度和杂质偏析)之间常有复杂的关系。粉料合成、陶瓷制备方法和烧结条件也影响动力学性质和传输性质。在理解传输过程本性时，仅在完全被表征的系统中进行测量才有意义。

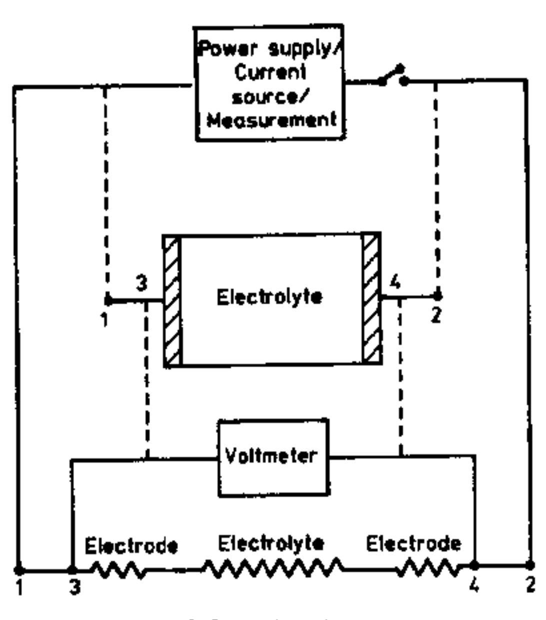


图11-1 两探针法电导率测量的等效电路和电池布置图

11.3.1 电导率测量

11.3.1.1 DC 方法

在固体电解质电池中，电池总电阻主要由电解质电阻(多晶材料是晶界和晶格电阻)和在阳极/电解质和阴极/电解质界面的电极电阻所组成。电池电阻能用通过电池的电流和可逆电极之间的稳态电位差间的简单关系进行测定。过去用两探针 DC 法测定电解质电阻率。此法的电路示于图11-1。对于一个长度为 L、横截面积为 A 的样品，其电解质电导率 σ 可用下式表示：

$$\sigma = (I/V)(L/A) \tag{11-8}$$

式中，I 是通过电池的电流，V 是电极对之间的电压降。这种方法需要的仪器最少，也最简单，但却是最易出错的方法之一。因为该法的前提是电极和电解质间保持良好的接触，且测量时电极组成不变及电极电阻和电解质电阻相比可忽略不计。但实际上电解质和电极之间达到近完全接触是困难的，且电极电阻不能忽略。所有这些参数均随温度和不同的测量过程而变化。两探针 DC 法甚至不能提供电导率随温度变化的重复结果，更不用说测量真实的电解质电导率了。

·p. 575·

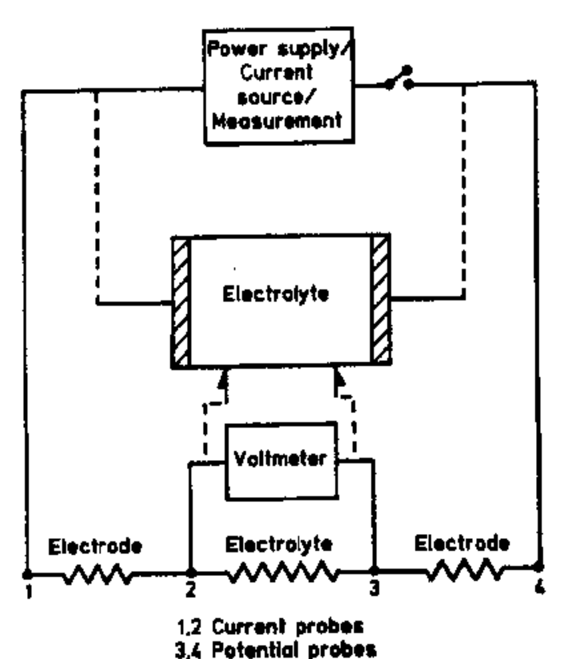


图11-2 四探针法的等效电路和电池装配图

四探针法可消除电极/电解质界面电阻。让电流通过两个电流探针，另两探针连接高输入阻抗的电位计。四探针法的等效电路示于图11-2。在测量离子电导率时，四探针在物理上是隔开的，对材料中各种载流子也必须是可逆的。在方程(11-8)中的 L 即两电位探针间的距离。适当考虑探针的位置和选择合适的探针材料，该法可测得

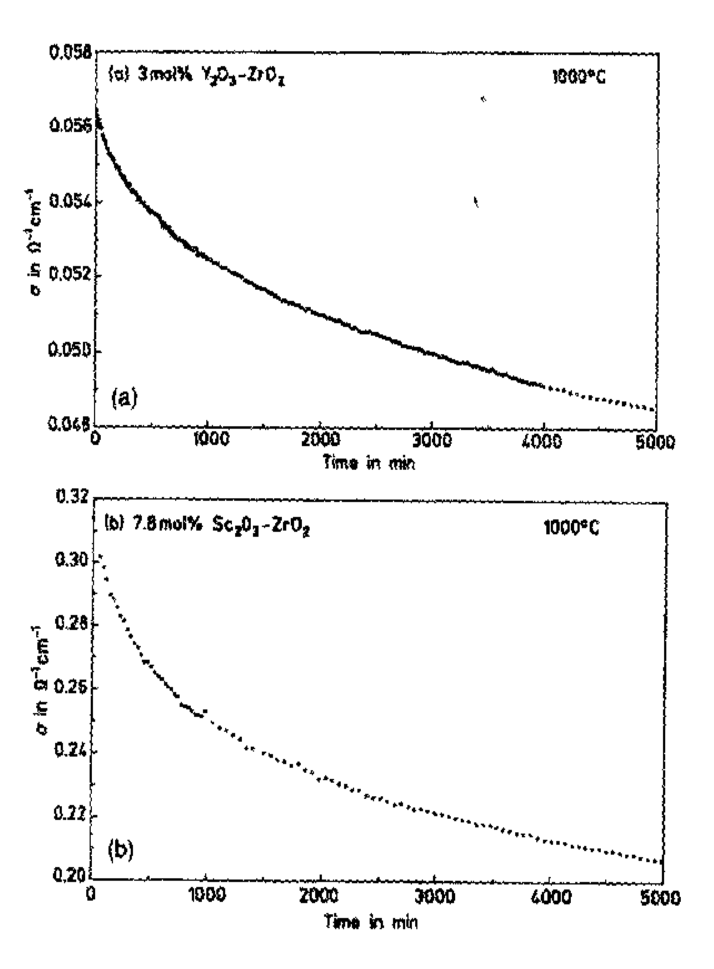


图11-3 在1000℃时用四探针 DC 法研究老化行为

(a)3mol% Y_2O_3-ZrO_2;(b)7.8mol%Sc_2O_3-ZrO_2

精确的电解质电导率。如果材料组成不均匀并受温度和气体环境影响时,四探针法对表面特别灵敏。但其主要缺点是在多晶材料中不能区分晶界电阻和晶格电阻,而对单晶是很有用的。然而,四探针法在很宽的温度范围内测总电导率是快的,非常有用的。在恒温下研究电导率和时间的关系(老化——相分解或沉淀)是很精确的。如图11-3、11-4几个例子所示,能容易地获得有关相转变和/或相沉淀的信息。

·p.576·

11.3.1.2 AC方法

测定超离子导体电导率的 AC 法有好几种。包括上面提到的两探针或四探针电池在1-10kHZ 频率间测量电流电压响应,该法假定在所有测量温度电极过程必须在测量频率下松弛以允许仅测量到电解质电阻。因为随着温度升高,各种电极和电解质过程的时间常数增加,每种频率响应移向高频区,所以两种方法都会得到错误的结果。但是,这些都随电极类型或所用电解质材料、电池几何、迁移过程本性和气体浓度而改变。图11-5是对一个

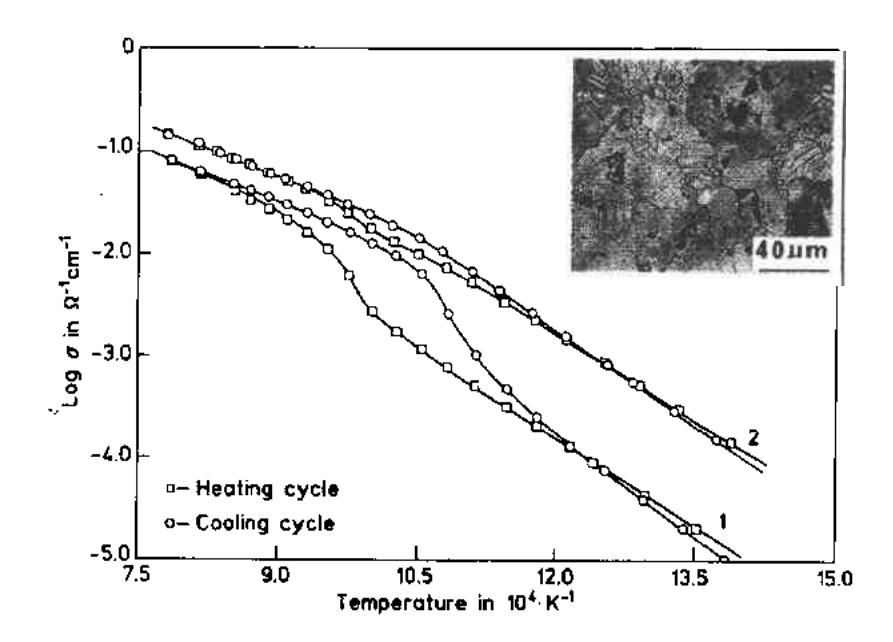


图11-4 用四探针 DC 法研究两个不同单斜氧化锆含量的 Sc_2O_3-ZrO_2 样品所得 Arrhenius 图。由于加热时(□)单斜(显微结构插图中的双晶区)到四方转变和冷却时(○)反向转变而发生转折

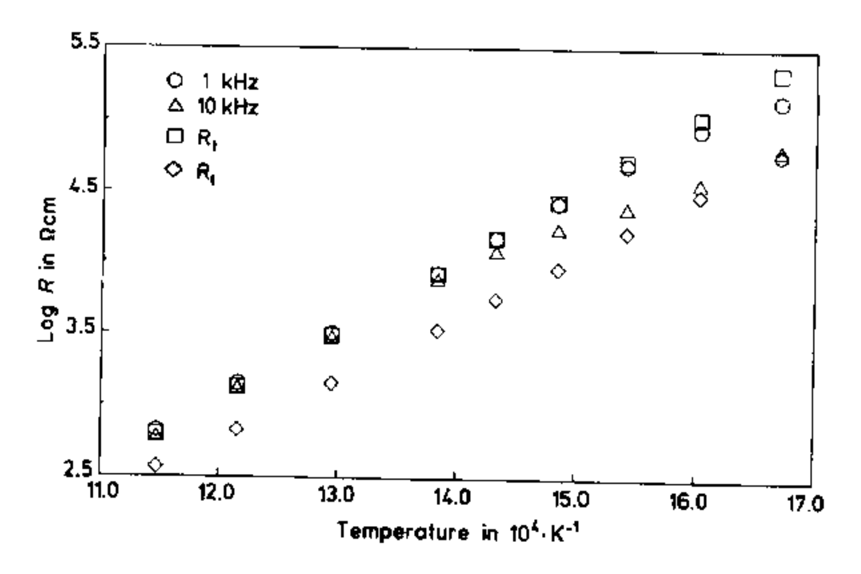


图11-5 Pt/3mol%Y_2O_3 ZrO_2/Pt 电池的 Arrhenius 图，表明测量方法对所测电解质电阻的影响。在500℃时，晶界电阻率和体积电阻率相等。○—— 1kHz，△—— 10kHz，□—— 总电阻率(晶界和晶格)，◇—— 晶格电阻率

Pt/ZrO_2-Y_2O_3/Pt 电池用阻抗谱法在1kHz 和10kHz 频率测量总电阻率和晶格电阻率得到的结果。在一个固定频率测量电解质电阻产生的误差是显而易见的。下面提到的在一个宽的频率区研究电池响应的阻抗谱是较通用和最常用的方法。它能在频率区内区分不同过程的贡献，因而比其它方法优越。而在仪器使用和数据分析方面的近期进展更有助于其通用性。阻抗谱法对多晶电解质材料能区分晶格和晶界电阻，也是一种在晶界研究杂质分离

效应的好方法。而在用 AC 法研究超离子导体的迁移性质时，不需使用可逆电极。

·p. 577·

11.3.2 迁移数测定

迁移数是确定一个导体是否固体电解质的重要因素。一个好的电解质必须具有高的离子电导率并在电池工作条件下离子(阴离子或阳离子)迁移数接近于1。许多材料是混合导体，其离子迁移数随电池工作条件而变化，即使微小的电子电导率也能限制一个材料用作电解质。

在固体电解质中，表征离子电导的离子迁移数 t_i 是流过系统的总电流(阴离子、阳离子和电子电荷)的离子分数：

$$t_i = \sigma_i/(\sigma_i + \sigma_e) \tag{11-9}$$

和

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_e \tag{11-10}$$

几种常用来区分固体电解质中离子和电子对总电导率贡献的方法叙述(Etsell 和 Flengas，1970；Goto 和 Pluschkell，1972；Heyne，1977；Segueira，1985)如下：

(i)在一对可逆电极间电解一个样品，测量阴、阳极边样品的组成并比较通过的电荷量(Bottelberghs，1978)。样品能在两种或多种可逆电极材料间电解，比较通过电荷时材料的重量变化就能测定迁移数。Tubandt 首次介绍此种方法，故以他命名，特点是能同时测定阳离子和阴离子的迁移数。

(ii)EMF 法是较常用和简单的测量迁移数的方法。材料放在两可逆电极间，确定电极/电解质界面的化学位。如果两个界面处在不同的化学位，则通过电池的 EMF(例如，一个氧浓差电池)用下式表示(Wagner，1933)：

$$E_m = \frac{1}{nF}\int_{\ln\mu_{o_2}''}^{\ln\mu_{o_2}'} t_i \mathrm{d}\ln\mu_{o_2} \tag{11-11}$$

式中，μ_{o_2}' 和 μ_{o_2}'' 是氧在样品任一边的化学位，F 是法拉第(Faraday)常数，n 是电极完全反应所需的电子数。因为 $\mu_{o_2} = \mu_{o_2}^0 + RT\ln P_{o_2}$，上面方程能写作：

$$E_m = \frac{RT}{nF}\int_{\ln p_{o_2}''}^{\ln p_{o_2}'} t_i \mathrm{d}\ln p_{o_2} \tag{11-12}$$

如能假设材料中离子迁移数是常数并等于某个平均值 t_i^{av}，那么方程(11-12)能近似为

$$E_m = \frac{RT}{4F} t_i^{av} \ln(p_{o_2}'/p_{o_2}'') \tag{11-13}$$

然而离子迁移数是随组成变化的，而且电池每一边有不同的化学位意味着通过材料的离子迁移数不是常数，因此不可能将方程(11-12)积分且离子迁移数不能放在积分号前面。但如果通过电解质的化学位梯度很小且离子迁移数等于电动势的测量值与理论值之比的话，那么，方程(11-13)可以是一个合理的近似。

·p. 578·

为了解决这个问题，Schmalzried(1962，1963)假定 n 型导电和离子导电及电子电导随氧分压变化的$(P_{o_2})^{-1/4}$定律，推导了在氧离子导电固体电解质中离子迁移数 t_i 的下列表

达式：

$$t_i = \frac{1}{1 + (P_\Theta/P_{O_2})^{1/4}} \tag{11-14}$$

式中，P_Θ 是 $t_i=0.5$（或 $\sigma_i=\sigma_e$）时的氧分压。把方程(11-14)代入方程(11-12)即可测定离子迁移数。Goto 和 Pluschkell(1972)已讨论了表达式的各种限制情况。

·p. 579·

EMF 法存在的问题是：如果电子迁移数可估计($t_e>0$)，则材料从一电极至另一电极的迁移是由于电池内部短路。这有改变电极/电解质界面氧浓度的影响，也是在有限速率下发生电极反应而通过电流使两极极化的缘故。这些影响使真正的平衡化学位发生偏离，测量的 EMF 值因过高估计电子迁移数而在实际值之下。这种方法最适用于主要是离子导电的材料，并已广泛用来测定各种材料的电解域(Etsell 和 Flengas，1970；Goto 和 Pluschkell，1972)。

(iii)另一种方法是研究混合导体电导率与研究条件下混合导体中可动离子组分分压的关系。这种方法通常用在氧离子导电固体电解质中，如稳定氧化锆、掺杂氧化钍和掺杂氧化铈中来测定电解域。这些材料中离子缺陷浓度受掺杂浓度控制且离子电导率基本上与氧分压无关。可是微小偏离于化学计量则大大影响电子缺陷数，因而电子和空穴电导率随氧分压变化显著。因此，分析电导率对氧分压的曲线能测得离子迁移数。

(iv)极化法是测定小电子迁移数的最直接方法。这种已广泛应用的方法包含一个参考电极和一个电子或离子阻塞电极(图11-6)。电池用一个小的 DC 电压建立参考电极和阻塞电极间的化学位梯度。在稳态条件下，离子阻塞电极无离子电流通过，电子阻塞电极无电子电流通过。加在样品上的两个附加探针仅对电子或离子是可逆的，因而能测量电子或离子电导率。

极化法已被许多作者详细讨论(Dudley 等，1980；Heyne，1977；Mizusaki 和 Fueki，1982；Sequeira，1985；Wagner，1957，1975)，且成功地用在许多系统中。在氧离子导体的情况下，它限于用来阻碍气相氧不能完全消除的电极反应。

·p. 580·

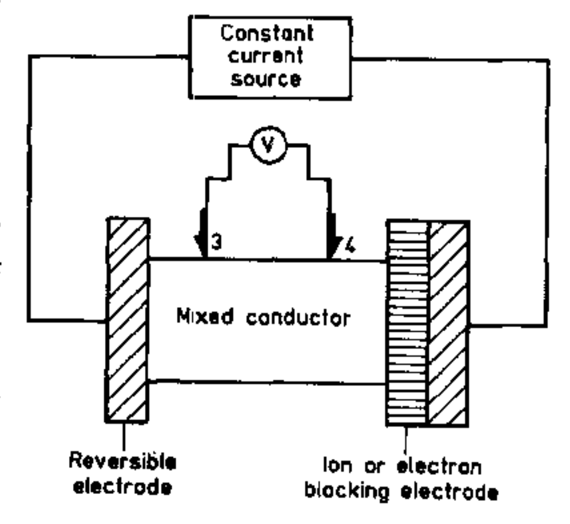


图11-6　混合导体中测定电子或离子电导率的DC极化法示意图(用离子或电子阻塞电极)。3，4是对离子或电子可逆的电位探针

11.3.3　热力学测量

Kiukkola 和 Wagner(1957a，1957b)重申用伽伐尼电池研究固态反应热力学的兴趣，他们的工作已取得很大进展。固体电解质电池常用来测定氧在熔融金属和合金中的溶解度，二元和三元化合物的热力学稳定性(或生成自由能)和各种固体、熔融金属、合金和非化学计量氧化物的化学位。伽伐尼电池最常用来测定二元或三元化合物的生成自由能。例如对于电池：参考电极(a_O')|O^{2-}导体|M-MO(a_O'')，

如果通过电解质的离子迁移数是1并保持不变，那么金属氧化物($M + 1/2O_2 \rightarrow MO$)的生成自由能如下：

$$\Delta G^0 = -nE_{ocv}F = RT\ln(a_O^r/a_O^u) \quad (11\text{-}15)$$

式中，a_O^r 和 a_O^u 分别是参考电极和试验电极的氧活度。

EMF 法精确地从可逆伽伐尼电池得到热力学数据。对参考电极开路的方式进行 EMF 测量，为避免电极极化，采用足够高输入阻抗的伏特计。这个方法是简单的，它需要最少的仪器。主要局限性在于合适的参考电极材料在测量温区的可用性。

关于固体电解质在热力学测量方面的应用、伽伐尼电池的理论论述和方法的局限性已有许多评论文章(Alcock，1968；Chandrasekharaiah 等，1980；Goto 和 Pluschkell，1972；Kubashewski 和 Alcock，1979；Markin 等，1967；Seetharaman 和 Abraham，1980；Shores 和 Rapp，1971；Steele，1968；Steele 和 Alcock，1965；Steele 和 Shaw，1978)。

氧离子导电固体电解质诸如稳定氧化锆、掺杂氧化钍和掺杂氧化铈通常用来测定二元和三元金属氧化物、二元金属间化合物的生成自由能及在熔融金属和非化学计量氧化物中的氧活度。在这些伽伐尼电池中，所用的参考电极有 Pt(空气)，$(U,M)O_{2\pm x}$(空气)，Ni/NiO，Fe/Fe_xO，Cu/Cu_2O，Cr/Cr_2O_3，Nb/NbO 和 Ta/Ta_2O_5 (Bannister，1984；Etsell 和 Flengas，1970；Goto 和 Pluschkell，1972；Hladik，1972b；Patterson 等，1967；Steele 和 Alcock，1965；Worrell 和 Iskoe，1973；Yuill 和 Cater，1967)。

所用的其它电解质包括金属氟化物(如 CaF_2，BaF_2，SrF_2)和金属离子导电的 Bata-氧化铝(Na^+，Ag^+)。金属氟化物除测定二元合金中有关金属活度的热力学数据外，也用来测定金属氧化物、氮化物和碳化物的生成自由能。可是，由于参考金属氟化物的局限性、缺少可靠的自由能数据和它们的高挥发性，使应用受到限制。Bata-氧化铝电解质已用来测定金属(Na，Ag)或硫的活度。

表11-1举出几个用伽伐尼电池获得不同类型热力学数据的例子。近期评论文章(Chandrasekharaiah 等，1980；Seetharaman 和 Abraham，1980；Steele 和 Shaw，1978)较详细报道了用伽伐尼电池法研究的不同系统。

表11-1　用伽伐尼电池进行热力学测量的一些例子

测量类型	系　统	电解质
生成自由能	二元和三元金属氧化物，硅酸盐，尖晶石	氧化锆或氧化钍基，金属氟化物
生成自由能	金属间化合物 ($TiPt_2$，$HfPt_3$，$ZrPt_3$，Co_3W)	氧化锆或氧化钍基
生成自由能	金属氮化物，碳化物	CaF_2
氧活度	熔融玻璃，硅酸盐，金属熔渣	氧化锆或氧化钍基
金属活度	二元金属间化合物 (Co-W，Fe-Nb，Zr-Pt，U-Co) 二元液态合金	氧化锆或氧化钍基
氧化物中非化学计量	UO_{2+x}，CeO_{2-x}，Nb_2O_{5-x}，$(U,Pu)O_{2\pm x}$，TiO_{2-x}，$(U,Zr)O_{2+x}$，VO_{2-x}，WO_{3-x}	氧化锆或氧化钍基
溶介在熔融金属中的氧	Cu，Pb，Sn，Ag，Fe，Na	氧化锆或氧化钍基
金属或硫的活度	Na-Pb，Na-Hg，Ag，Ag，化合物，金属硫化物	bata 氧化铝

•p. 581•

简单的伽伐尼方法易出错，在设计实验时必须极端小心选择参考电极、电解质材料和

各种物理参数。设计伽伐尼电池获得热力学数据应考虑的重要因素简述如下。

选择合适的电解质和参考电极材料是极为重要的，因为两者限定了热力学数据的精确性和测量范围。为了避免气体分子从电池一边迁到另一边影响平衡 EMF，电解质必须没有裂纹和连通气孔。这是不成问题的，因为用现代陶瓷粉末和制备技术结合强化韧化机理是可能获得高密度无裂纹电解质的(Green 等，1989)。同样，对于精确的热力学测量，两电极应密封以避免两电极间电活性物质的气相传输。

伽伐尼电池所用电解质在实验化学位和温区应有接近于1的离子迁移数，第二相和多晶陶瓷晶界的杂质干扰达到最小值。如以前讨论的那样，即使很小的电子导电性也能导致内部短路，使物质从一个电极迁到另一电极和电极极化。这会扰乱局部化学平衡特别在电极动力学缓慢时。因此，必须仅研究这些系统和在超过电解质离子稳定区(t_i>0.99)时，参考电极不在电极/电解质界面施加化学位(Heyne，1977；Patterson，1971，1974)。

·p. 582·

参考电极的选择某种程度上决定于热力学数据所需的实验条件。但是，参考电极必须能在电极/电解质界面精确保持化学位。快动力学(高交换电流密度)的电极是需要的。Cu/Cu_2O 参考电极比 Fe/Fe_xO 和 Ni/NiO 较易调整到小于扰(Worrell，1977)，后者最难在电极/电解质界面保持适当的化学位。

固体电解质系统动力学数据不多，而在研究条件下对给定系统核对电池的可逆性(参考电极和试验电极)还是可取的。这是容易做到的：即附加一个小电压或短时通过一个小电流，从两个方向把系统从平衡位置扰乱，然后观察原有的 EMF 随时间的回复。

在金属/金属氧化物参考电极上保持惰性气氛，可以把气相干扰减到最小，并避免包括气相在内的电极反应所引起的混合位，这在氧离子导电固体电解质电池中特别重要。气体纯化希望去除微量的氧。通常用钛或铜的吸气炉来达到。如果快的气流速率没有使电池冷却下来，则气体流速对 EMF 稳定性的影响能用来检验气相干扰。另外，选择真空或密封参考电极也许更为满意。

研究的系统必须在热力学上完全确定，电极和电解质间应没有任何化学反应。任何新相在电极/电解质界面生成都能建立它们自己的化学位从而得到错误的结果。

由伽伐尼电池温度梯度引起的热 EMF's(热电效应)是另一个得到热力学数据的主要误差来源。在两电极/电解质界面仅1℃的温差也能产生约0.5mV 的信号(Goto 和 Pluschkell，1972)。使研究条件下系统真实化学位梯度的等温 EMF 产生或加或减的结果。由于热电效应，电池同一边的温度梯度若不通过电解质能导致混合位(Goto 和 Pluschkell，1972)。设计实验时应注意把这样的温度梯度减至最小。

最后，不能避免参考电极热力学数据的固有误差，电池数据的精确性应考虑这附加的误差来源。

如果没有上面讨论的误差来源，合适的伽伐尼电池设计将得到重复性很高的热力学数据。

11.3.4 动力学测量

有几种方法用来区分固体电解质电池中不同的极化过程和在时间或频率区研究电极反应动力学。这些瞬变方法的各种理论和实验已在许多书籍和评论文章中叙述(Gabrielli，

1980；Gileadi 等，1975；Koryta 和 Dvořák，1987；Macdonald，1977；Sequeira，1985；Vetter，1967；Yeager 和 Salkind，1972）。这里所述仅是研究固体电解质系统的几种方法的总看法。在任何特定研究中，所需信息、精确性、实验参数和电池设计局限性决定所用的方法。为完满地理解固体电解质系统中电荷迁移过程的机理，必须几种方法相结合。动力学参数常和电极的物理状态（显微结构、晶粒尺寸、气孔率和表面积等）有关，它们也需要进一步研究。

·p.583·

阻抗谱法用来测定电极或电解质过程是极有用的，因为阻抗谱中所含详情很值得注意。单个阻抗谱能提供有关扩散、电荷传输和在电极/电解质界面吸收/离解过程的信息，以及多晶电解质中晶格电导和晶界阻塞的信息。通常，在系统接近平衡时用低信号在线性区研究阻抗。可是，为了研究超离子导体在电池、燃料电池、电化学反应器等器件中的应用，主要研究电极/电解质界面的电流量。原则上，当电池或以恒电位方式（所用 DC 电位为常数）或以伽伐尼方式（恒电流）偏离平衡时，以动力学方式研究阻抗是可能的，测试设备是合用的。但是该方法是慢的并限于提供固体电解质电池的电流-电位行为。而且，只在这些系统足够稳定能收集几个阻抗谱时才能做精确测量。

恒电流断路法对欧姆损耗值得注意的固体电解质系统中研究极化是可用的。这种方法是快的，而且对电极极化过程的本性必需不论欧姆电位大小和没有予先假定的模型。

恒电位法广泛用在溶液电化学中，用于电池中欧姆损耗微小时。由于固体电解质系统值得注意的欧姆贡献，这些方法仅有限使用，它们主要用来研究电池的充/放电性质。

11.3.4.1 阻抗谱

阻抗谱法包括对固体电解质电池使用一个可变频率的 AC 信号（正弦曲线的），并比较输入输出信号可得到相移动和阻抗模量的资料。用正弦波是因为正弦曲线信号用在线性系统则输入和输出有相同形状，且在一个特定频率它们之间有线性关系。因为在一定时间内保持欧姆定律，所以电池的阻抗是电压对电流之比。在一个复平面内用较常用的阻抗式或导纳式能表示所发生的固体电解质电池的响应。每个电极过程（扩散、电荷传输或吸收/离解）和电解质过程（晶界或晶格）有不同的时间常数，因而在不同频率区弛豫。若频率区足够大则能在频率区内区分每种过程的贡献。一般说来，与过程有关的时间常数随温度升高而减小，电池响应移向较高频。

·p.584·

一个固体电解质电池能用最简单的形式表示为几个电阻（R）和与之并联的电容（C）元件（亚电路）相串联，如图11-7所示。其中每一个相应于不同时间常数的电极过程或电解质过程。亚电路中的电阻相应于有关过程流过的电通量，电容表示空间电荷效应。

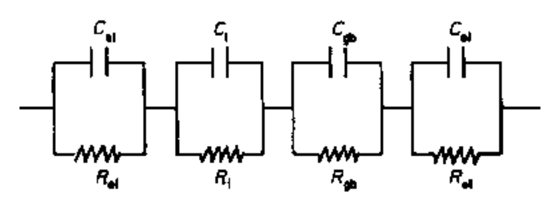


图11-7 固体电解质电池的简单等效电路

图11-8表示图11-7中电路的模拟响应。有点像用多晶电解质组成的固体电解质电池。根据阻抗电路理论，每个亚电路（一个电阻和一个电容并联）的响应在复阻抗平面上是一个半圆，其原点在阻抗实轴上（Badwal，1988）。电阻值是实轴上半圆截距之差，从顶

点频率求得电容值[$\tau_0 = 1/\omega_0 = RC = 1/(2\pi F_0)$]。

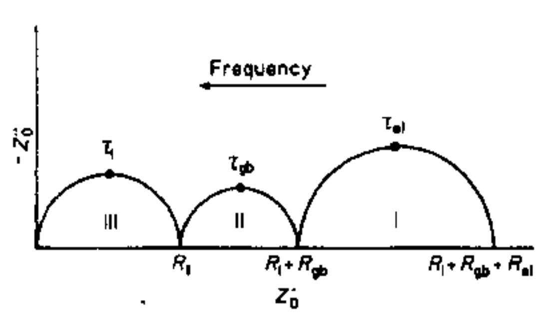


图11-8 图11-7中电路在复阻抗面中的响应。τ_I,τ_{gb}和τ_{el}是弛豫时间而R_I,R_{gb}和R_{el}分别是电解质晶内,晶界和电极过程的电阻

多年来广泛应用阻抗谱研究水的电化学动力学过程。这方法的实验和理论已在某些评论文章中提到(Archer 和 Armstrong,1980;De Bruin 和 Badwal,1978;Gabrielli,1980;Macdonald,1987;Sluyters-Rehbach 和 Sluyters,1970)。这个方法只在近15—20年才用来研究固体电解质电池的电性质和电化学性质(Macdonald,1987)。

阻抗谱能指示在电极/电解质界面和固体电解质内各种速率限制过程的本性及晶界相和晶格电阻引起的晶界阻塞效应。对于研究各种陶瓷过程(烧结温度、时间、加热和冷却速率)、后烧结处理和原料中杂质如何影响晶界相和第二相(在晶内或晶界)沉淀的本性和偏析位置,这是一种极灵敏的方法。

·p. 585·

一般说来,在固体电解质电池中,图11-8中的圆弧Ⅰ是电极/电解质界面充电和界面附近的电极反应。它可由两个或较多个重叠的弛豫组成并可包括扩散、电荷迁移和吸收/离解过程所作的贡献。通常在低频(<10kHz)观察到。由于电荷部分或完全阻塞的晶界圆弧Ⅱ在中间频率(1—100kHz)观察到。能测定电解质晶格电阻和材料介电常数的第三个圆弧[也称为几何圆弧(Ⅲ)]在较高频率(>10kHz)观察到,并受样品几何尺寸的影响。单晶没有中间的晶界圆弧。每个弛豫过程的频率区随温度、电池几何及在电极/电解质界面和固体电解质内部迁移的本性发生变化。每个过程与温度、气体浓度和电极、电解质类型以及显微结构有不同的关系。

在真实的电化学系统中,每个电极或电解质过程不能用前面讲到的简单电阻-电容(并联)亚电路来表示,即在复平面中不是一个完全的半圆,而常是圆弧压在阻抗实轴之下。一般认为这由时间常数分布和系统不均匀性所引起。就阻抗的实部(Z_o')和虚部(Z_o'')而言,能用 Cole-Cole 关系表示弛豫时间的对称分布(Böttcher 和 Bordewijk,1978):

$$Z_o' = \frac{R[1 + (\omega\tau_o)^{1-\alpha}\sin(\alpha\pi/2)]}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha}\sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}} \tag{11-16}$$

$$Z_o'' = \frac{R(\omega\tau_0)^{1-\alpha}\cos(\alpha\pi/2)}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha}\sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}} \tag{11-17}$$

式中,α是分布参数,$\alpha\pi/2$是在阻抗实轴以下半圆的压低角。

一般多晶电解质的阻抗响应是简单的,能用两个 Cole-Cole 型分布来表示。Badwol 等(1991)详细讨论了固体电解质中杂质偏析的各种模型和它们与晶界电阻的关系。

电极行为常是复杂的,并受电极和电解质材料物理和化学性质的影响。必须用各种物理过程已有的知识画出阻抗谱的轮廓。在以前对系统理论的基础上得出的等效电路法是简单的,因而常用来分析阻抗数据。非线性最小平方法使实验数据和等效电路阻抗分析表达式相拟合是非常有用的。Macdonald(1989)已发展了通用的非线性最小平方程序以允许实验数据和理想与分布单元组成的等效电路区相拟合。

在别处评论了电池设计、仪器使用和数据分析法的详细情况(Badwal,1988;De Bruin 和 Badwal,1978;Dickinson 和 Whitfield,1977;Gabrielli,1980;Macdonald,1987;Schouler,1985;Spinolo 等,1988;Tsai 和 whitmore,1982)。

·p.586·

11.3.4.2 恒电流断路法

恒电流断路法是用一个恒电流通过两电极或三电极电池足够长时间以达到稳态电位,然后用一个快电子开关断路。在电流断路的几微秒内用一个快蓄电示波器或一个瞬变记录仪记录瞬变的电位-时间曲线。因为欧姆电位损耗(IR)通常小于1μs 和在示波器上显示不出或在瞬变记录仪上无数据,所以电压几乎瞬间通过电解质衰减。瞬变值的缓慢部分相应于电极/电解质界面的极化损耗。如图11-9所示。

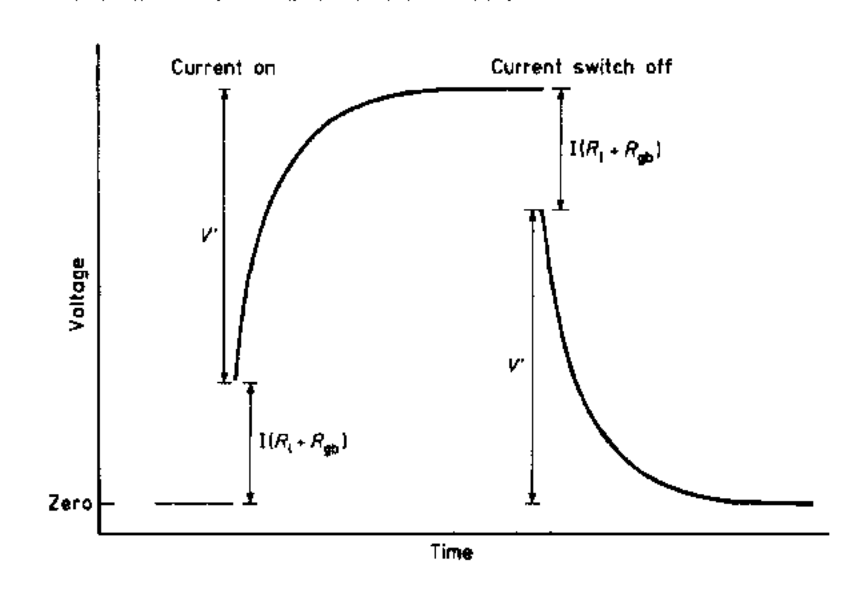


图11-9 固体电解质电池对恒电流开关的瞬时响应

恒电流断路法的工作原理易用一个固体电解质电池中基本极化过程的等效电路表示(图11-10)。在这个电路中,Z_0 是和电极(阴极和阳极)反应有关的非线性法拉第阻抗,C_{dl} 是双电层电容,R_l 和 R_{gb} 分别是固体电解质中晶格和晶界电阻,C_g 是电池的几何电容和 C_{gb} 是在多晶材料中和晶界电荷阻塞有关的晶界电容。对每个电阻-电容亚电路,在采用电流脉冲的情况下,它在两平行路线间分配。最初大部分电流向电容器充电,少许电流通过电阻。但是,通过电容器的电流随时间迅速减少。当电容器完全充电的稳态条件下,所有电流通过电阻。相反情况发生在电路切断时。一般在固体电解质电池中 C_g 和 C_{gb} ($C_{gb} \gg C_g$) 比面间双电层电容(C_{dl})小几个数量级。因此,和电解质过程有关的时间常数大大低于电极过程,且电极/电解质的充放电是慢得多的过程。恒电流断路法能在一段时间里区分电极和电解质的作用。在两电极装配情况下,电极作用包括阳极/电解质和阴极/电解质界面的过电位损耗。但是,如图11-10所示,使用没有电流通过的第三(参考)电极时,可分别研究阴极或阳极的极化过程。

·p.587·

Nardella 等(1988)用计算机控制断路法研究了固体电解质中极化过程。

11.3.4.3 其它瞬变法

通常用在液体电解质系统中的恒电位法，主要是控制在工作电极或试验电极和参考电极之间的电位，并允许电流在试验电极和三电池结构中的计数电极间变动。由于在固体电解质系统中欧姆损耗值得注意并能引起极化曲线畸变，所以这些方法被限制使用。通常用在液体电解质电池为减小 IR 或通过电解质的欧姆位降落的 Luggin 探针法也不总是可用的，而且它也不能完全消除欧姆损耗。下列几何方法可补偿电解质电阻：在恒电位器内装电子电路，恒电流断路法和阻抗谱法或 AC 电桥法。

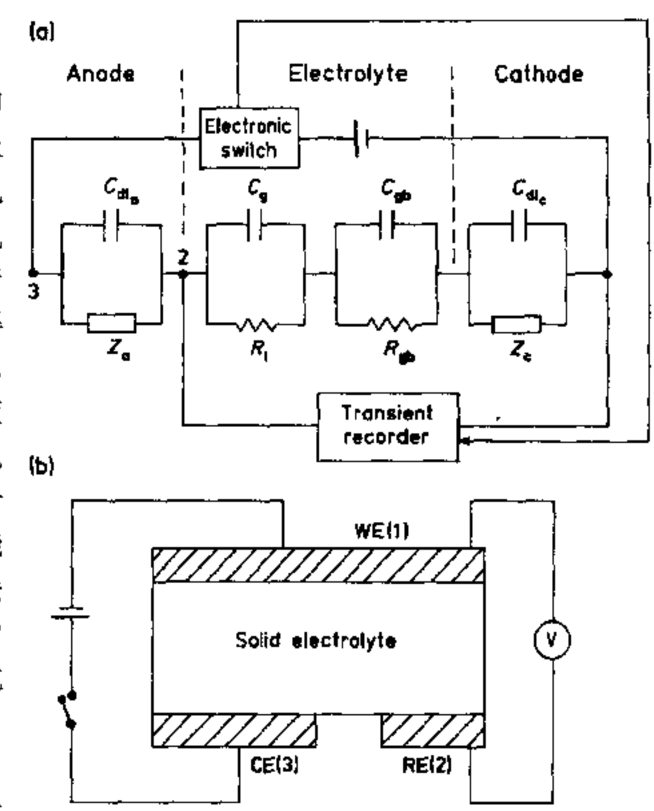


图11-10 恒电流断路法和三电极电池装配示意图，WE 是工作电极，CE 是计数电极，RE 是参考电极

·p. 588·

线性电压扫描和循环伏安法是研究固态电池系统最通用的恒电位法(Sequeira，1985)。两种方法是在工作电极和参考电极之间加一个线性电压扫描，并测量工作电极和计数电极间的电流响应。电压扫描速率从几个 $mV \cdot h^{-1}$变到几个 $V \cdot h^{-1}$，且电压扫描区通常在±3V 内。在线性电压扫描中，电压上升仅用在一个静电位方向；而在循环伏安法中，扫描方向常是可逆的且整个过程重复几次。在连续测量中，随着所用电压接近电极过程的标准电位，电流开始流动，其大小迅速增加，但是一旦所用电位超过电极过程标准电位，则电流开始减小。循环伏安曲线的一般特征示于图11-11。因为峰下面积相当于电池充放电容量，所以这个方法用于研究电池系统的充放电行为和循环寿命。如果固体电解质系统含有多于一种电活性物质，并足以区分它们的氧化或还原位，那么在氧化或还原扫描中看到多于一个峰是并不奇怪的。

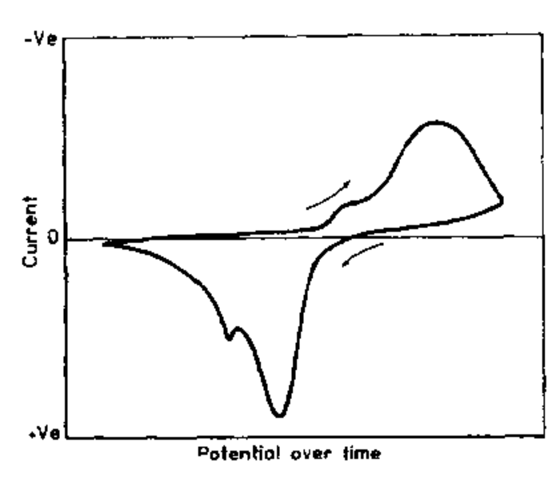


图11-11 可逆电极电池的循环伏安图

其它不常用的研究固体电解质系统电极动力学的方法是计时电位滴定法和计时电流分析法。前者对一个恒电流系统，电位控制为时间的函数；后者对一个电位梯度扰乱的系统，研究电流响应和时间的关系。这两种方法已广泛用于固体电解质电池特别

是氧离子导电的电池中，研究氧在金属（固态和熔融态）中的扩散，测定氧在非化学计量氧化物中的化学扩散和在金属中的扩散/溶解产品（Hladik，1972c；Tare 等，1980）。

11.4 陶瓷超离子导体的类型

11.4.1 氧离子导体

氧离子导电材料非常广泛地用在固体电解质器件中，并作为研究热力学和动力学性质的工具。大多数是快氧离子导体的固体电解质具有面心立方（萤石型）或畸变的面心立方结构（第1章第1.2.3节萤石晶格的结构模型）。低价阳离子插入到萤石晶格中使这些材料含有大量缺位。在萤石型结构中，阳离子呈面心立方排列，氧离子占据所有的四面体位置。较低价掺杂剂阳离子取代锆的位置后，为了电荷补偿而在氧离子亚晶格产生缺位。用X射线和密度测定已确认氧离子缺位是主要缺陷。在阳离子亚晶格中，一个两价阳离子或两个三价阳离子取代都引入一个阴离子缺位。萤石型结构中的离子电导率本质上是各向同性的，并来自于氧亚晶格中杂乱分布的氧离子缺位的移动。

文献中报道的电导率和活化能数据相当分散。这是由于制备方法不同和材料中杂质含量都影响总电导率，也由于不同作者所用测量方法不同和陶瓷的不完善性。另外，从晶界电阻分布，缺位之间及掺杂剂阳离子和缺位之间的相互作用都和温度有关。除非每种过程的作用能完全鉴别和它们对总电导的贡献是孤立的，否则对数据的解释可能是主观的。

11.4.1.1 氧化锆基材料

纯氧化锆（ZrO_2）有三种多晶型。单斜相（m）稳定在室温，但主要是电子导体，电导率很低（Kumar 等，1972；Nasrallah 和 Douglas，1974）。加热至1170℃转变为四方相（t），在2370℃四方相转变为立方相，立方相一直稳定到氧化锆熔点（2680℃）。在冷却时发生可逆相变。这些相转变是马氏体性质的。四方到单斜相变伴随着约3%－5%体积变化，这足以使陶瓷产生严重裂纹。

添加某些金属氧化物（CaO，MgO，Y_2O_3，Sc_2O_3和稀土氧化物）能避免 t-m 转变，并且高温立方相和四方相能稳定在较低温度。这些金属氧化物和氧化锆生成固溶体，除了在阴离子亚晶格引入缺位产生高离子电导外，还能稳定四方相和立方相。

·p.589·

ZrO_2基材料的相图是复杂的，文献中相边界的确切位置很不一致。粉末和陶瓷制备方法对相图也有很大影响。亚稳相、有序化和沉淀的存在都和热处理有关，而进一步增加了系统的复杂性。

已较广泛地研究了 CaO，MgO，Y_2O_3，Sc_2O_3和 Yb_2O_3系的技术应用。作为超离子导体，主要兴趣是四方和立方稳定氧化锆。这些相存在于窄的组成区并与温度有关。完全稳定立方相所需的掺杂剂是约8mol%Y_2O_3（Scott，1975；Yoshimura，1988），相当于约3.75%缺位浓度；8mol%－9mol%Yb_2O_3（Perez y Jorba，1962）；8mol%Sc_2O_3（Ruh 等，1977；Thornber 等，1970）和12mol%－13mol%CaO（6%－6.5%缺位浓度）（Stubican 和 Hellmann，1981）。稳定立方相所需的其它稀土氧化物（Dy_2O_3，Sm_2O_3，Gd_2O_3，Nd_2O_3）在8mol%－12mol%间（Collongues 等，1961；Etsell 和 Flengas，1970）。立方相区随温度而变化，在1600℃时为8至

50mol%Y_2O_3(Scott，1975)，在1500℃时为12mol%－13mol%，至20mol%CaO(Etsell 和 Flangas，1970；Stubican 和 Hellmann，1981)和在1000℃时8mol%－12mol%，至40mol%－50mol%稀土氧化物(Collongues 等，1961；Etsell 和 Flengas，1970)。在 Sc_2O_3-ZrO_2系统中，在1200℃时立方相只存在于≈9mol%－15mol%Sc_2O_3组成区，而在含有多于约10mol% Sc_2O_3的组成，通常有一个低电导菱方(β)相和立方相共存(Bannister 和 Skilton，1983；Ruh 等，1977)。在 ZrO_2-MgO 系统中，立方固溶体只稳定在较高温度，在约1300℃以下分解(Grain，1967)。

·p. 590·

如果稳定剂含量不足，那么材料结构由两相或多相组成，这些相是和陶瓷的热历史有关的亚稳相。这种材料称为部分稳定氧化锆(PSZ)。虽然在 MgO 和 CaO-ZrO_2系利用这点发展了高强度、高韧性和抗热震材料(Garvie 等，1975；Green 等，1989)，然而它们的离子迁移性是令人担心的。

在 ZrO_2-Y_2O_3系统中，在2mol%－3mol%和8.5mol%Y_2O_3间的相由立方、四方和某些单斜相的混合物组成。在约2mol%－3mol%Y_2O_3生成低掺杂四方相(t)。这个相有细的晶粒尺寸，有很高的强度和韧性，并在应力下转变为单斜氧化锆(Nettleship 和 Stevens，1987)。这个相的晶格电导率在约600－700℃以下高于完全稳定氧化锆(Badwal 和 Swain，1985)。

也已报道在 ZrO_2-Y_2O_3和 ZrO_2-Sc_2O_3系中存在被称为 t′-相的亚稳定富掺杂的四方相。这个相在应力场下不转变，但在升高温度时随时间缓慢分解为立方相和四方 ZrO_2沉淀(Heuer 等，1988)。t'-相的转变受扩散控制，使离子电导率减小(Ciacchi，1990)。在 ZrO_2-Y_2O_3系中，陶瓷在立方相(Y_2O_3<7mol%)温度淬火生成 t'-相。在 ZrO_2-Sc_2O_3系中，在通常烧结条件下(不需淬火)在4.5mol%－8mol%Sc_2O_3间生成 t'-相。

·p. 591·

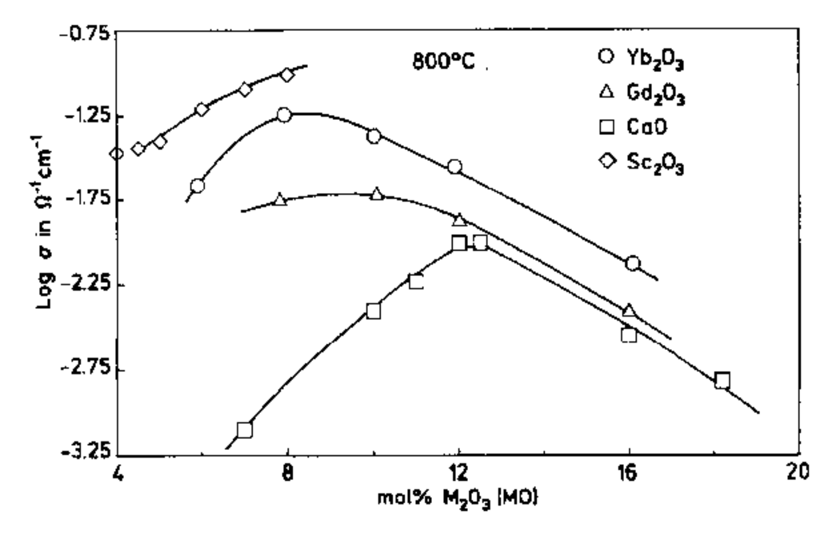


图11-12　在氧化锆基系统中电导率和掺杂剂含量的关系
Yb_2O_3(○)，CaO(□)和 Gd_2O_3(△)为 Tannenberger 等(1966)数据(Sc_2O_3(◇)数据取自作者实验室)

关于相图工作、制备方法、热性质和机械性质方面的详细探讨，读者应参阅各方面的评论文章(Claussen 等，1984；Green 等，1989；Hauer 和 Hobbs，1981；Hauer，1987；Koehler，1984；Somiya 等，1988；Stevens，1986；Stubican 和 Hellmann，1981；Swain，1989；Yoshimura，1988)。

似乎在完全稳定立方相所需的最少稳定剂量和观察到的电导率最大值作为掺杂剂浓度（12mol%－13mol%CaO，8mol%－9mol%Y_2O_3，8mol%－9mol%Yb_2O_3 和 8mol%－12mol%其它稀土氧化物)的函数之间存在某种关联(Dixon 等，1963；Etsell 和 Flengas，1970；Schmalzried，1977；Strickler 和 Carlson，1965；Takahashi，1972；Tannenberger 等，1966)。在立方相区，电导率随掺杂剂浓度的增加迅速减小。许多 ZrO_2基系统的这种行为示于图11-12和图11-13。但是，如图11-13所示，对于较广泛研究的 ZrO_2-Y_2O_3系统，在较高温和较低温的趋势是不同的。在400℃时没有观察到1000℃时尖锐的最大值。事实上，直到8mol%Y_2O_3，晶格电导率只有微小的变化，在8mol%Y_2O_3以上，电导率随掺杂剂浓度的增

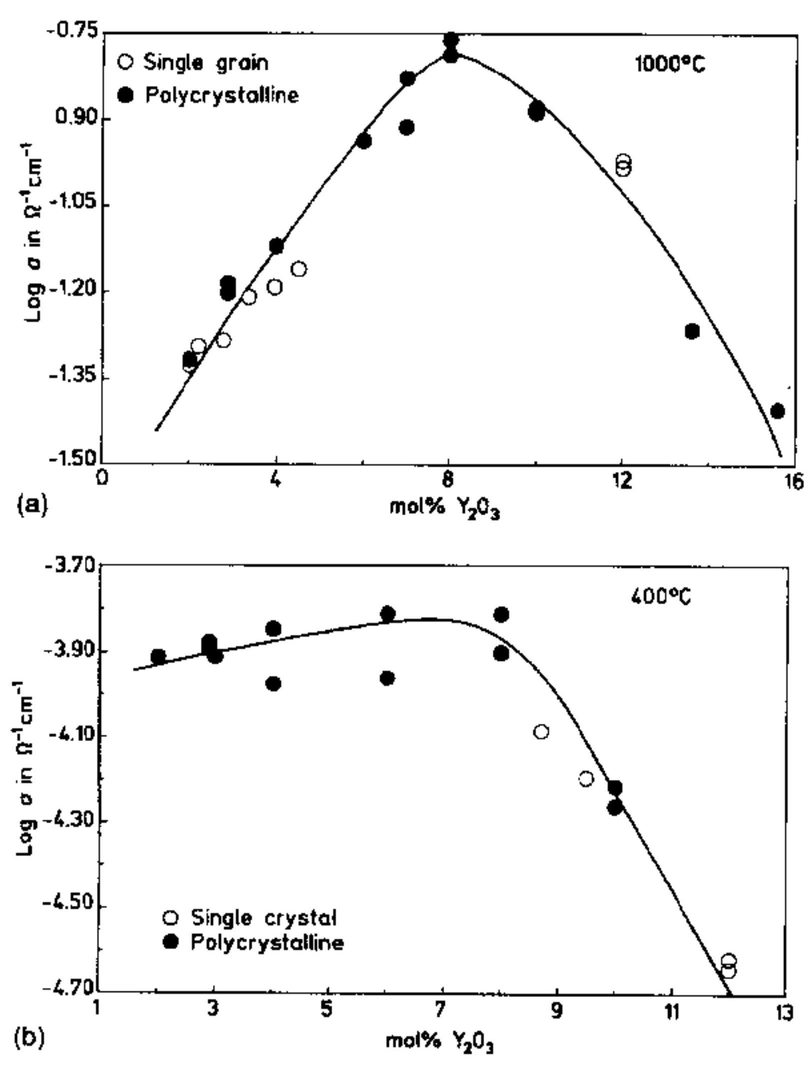


图11-13　在 ZrO_2-Y_2O_3系统中各种电导率和 Y_2O_3浓度的关系 (a)1000℃(总电导率)；(b)400℃(晶格电导率)　○——单晶；●——多晶样品

加而迅速减小。

·p. 592·

在掺杂的 CeO_2和 ThO_2系统中，1000℃时的电导率最大值约出现在相同的缺位浓度时（见下文）。纯 CeO_2和 ThO_2是立方结构，添加掺杂剂仅增加外来缺陷（缺位）浓度。因此，电导率最大值和在氧化锆中完全稳定到立方相所需的稳定剂最小值之间的关系是有点不明确的，除非需要晶格被完全稳定为立方结构的条件也引起一个最大电导率。

在氧化锆基电解质中，如果在一个宽的温度范围（300－1100℃）内测量电导率，则观察到 Arrhenius 图斜率连续变化（Abelard 和 Baumard，1982；Badwal，1984；Badwal 和 Swain，1985；Casselton，1970；Ioffe 等，1975）。在单晶（或晶粒）和高纯材料中这种行为是明显的，并且不是由于在较低温晶界电阻较高的缘故。活化能随着温度的升高而单调降低。文献中报道的活化能有不同的温区，必须小心比较不同作者报道的值。一般说来，活化能随掺杂剂浓度的增加而增加（Dixon 等，1963；Etsell 和 Flengas，1970；Ioffe 等，1978；Strickler 和 Carlson，1965）。但是，Arrhenius 图随温度的斜率变化如在一个温区的活化能那样也和掺杂剂浓度有关。在 Y_2O_3和 Sc_2O_3系统中，Arrhenius 图的曲率不如掺杂剂浓度降低那样显著（Badwal，1987；Badwal 和 Ciacchi，1990），如图11-14所示的 ZrO_2-Y_2O_3系统。

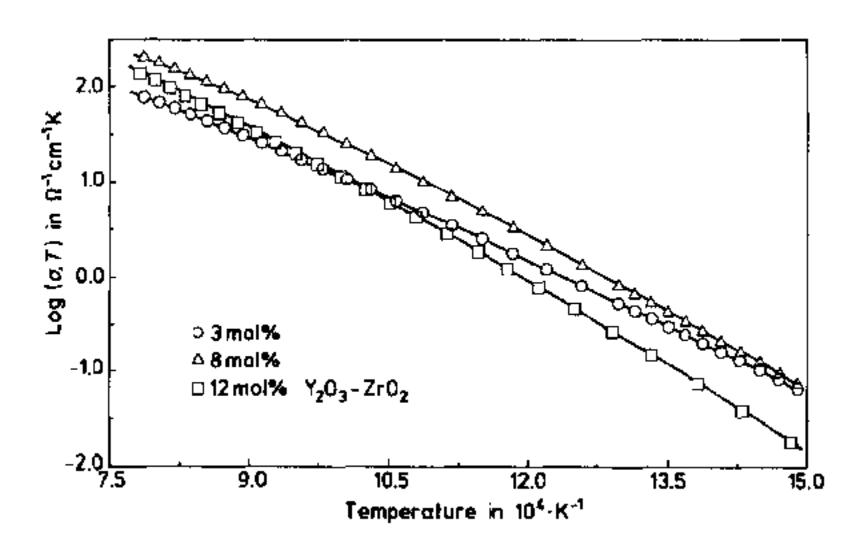


图11-14 电导率与稳定剂含量关系的 Arrhenius 图

○——3mol%，△——8mol%，□——12mol%Y_2O_3-ZrO_2

某些作者讨论了电导率随掺杂剂浓度的等温变化和不同掺杂剂含量的电导率与温度的关系（Hohnke，1979，1981；Kilner，1983；Kilner 和 Waters，1982；Nakamura 和 Wagner，1980，1986；Schmalzried，1977）。已考虑不同程度相互作用和包括掺杂阳离子和缺位的最近邻和缺位有序的模型。一般说来，在整个温区，萤石型离子导体有两个宽的离子导电区。在低温端（600—700℃以下），掺杂阳离子和缺位之间当作稀溶液简单联系型，活化能由缺陷对联系能和缺位移动焓所组成。随着温度的升高，缺陷对开始离介。在较高温，随着缺位成游离态，主要由带电缺陷浓度决定电导率，活化能等于缺位移动焓。两区之间的过渡发生在很宽的温区。浓溶液可能生成包含几个近邻的络合物。而且，缺位之间的相互作用能导致缺位的有序。这可以介释观察到的随着掺杂剂含量增加浓溶液电导率的迅速减小。但

是，在稀溶液区，氧化锆基材料中在全稳定立方相所需最少掺杂剂以下的相集合，除了随着溶质分布程度不同而同一相的变异外，可以由两相或多相组成。因此，在稀固溶体区的数据介释是不十分清楚的。

·p. 593·

一般说来，在 ZrO_2-M_2O_3 系中，随着掺杂阳离子半径的减小，电导率增加，活化能减小(Kilner 和 Brook，1982；Stafford 等，1989；Strickler 和 Carlson，1965；Takahashi，1972)。这已用掺杂阳离子的空间阻塞效应和掺杂阳离子与缺位之间的结合能进行解释。较大的阳离子较能阻碍缺位移动。库仑和应变(由 Zr^{4+} 和掺杂阳离子尺寸差引起)因素相结合的结合能也受掺杂阳离子尺寸的影响(Kilner and Brook，1982；Stafford 等.，1989)。在 Sc_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2(Ciacchi，1990)和 Yb_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2(Corman 和 Stubican，1985)中用固定的掺杂剂浓度(8或10mol%)但变化 Sc_2O_3(Yb_2O_3)/Y_2O_3 比的电导率研究很清楚地表明掺杂阳离子尺寸有影响。Sc^{3+} 和 Yb^{3+} 的离子半径和 Zr^{4+} 相近但小于 Y^{3+}，在两个系统中电导率都随 Sc_2O_3 或 Yb_2O_3 含量的增加而增加。在高温区(850—1000℃)希望大多数缺位离介并能自由移动，已报道在 Sc_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2 系中活化能随 Y_2O_3 含量的增加而增加。图11-15在一个较大的温度范围内比较了几种氧化锆基电解质的电导率。在各种氧化锆基电解质中，观察到 Sc_2O_3 稳定剂(最小阳离子尺寸)有最大电导率，然后是 Yb_2O_3，Gd_2O_3 和 Y_2O_3。表11-2列出几种组成的电导率和活化能数据。

·p. 594·

表11-2　氧化锆基电解质的离子电导率和活化能数据

组成	c ($\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$)(1000℃)	E ($kJ\cdot mol^{-1}$)(±3)(温区 ℃)
$(ZrO_2)_{0.88}(Y_2O_3)_{0.12}$[a]	0.11	95 (850—1000) 115(400—550)
$(ZrO_2)_{0.90}(Y_2O_3)_{0.10}$[a]	0.12	88 (850—1000) 105 (350—500)
$(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$[a]	0.15	75 (850—1000) 100 (300—425)
$(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$[a]	0.055	72 (850　1000) 88 (300—450)
$(ZrO_2)_{0.92}(Sc_2O_3)_{0.08}$[b]	0.18-0.31	75 (850—1000) 130 (400—500)
$(ZrO_2)_{0.87}(CaO)_{0.13}$[b]	0.06	115 (750－1000)
$(ZrO_2)_{0.92}(Yb_2O_3)_{0.08}$[c]	0.2	80 (600—1000)
$(ZrO_2)_{0.90}(Gd_2O_3)_{0.10}$[d]	0.02(800)	
$(ZrO_2)_{0.81}(In_2O_3)_{0.19}$[e]	0.04(800)	146 (400—800)

[a] 数据来自作者实验室；[b]Dixon 等 (1963)；[c]Yamamoto 等 (1989)；[d]Tannenberger 等 (1966)；[e] Hohnke (1980)。

在较高温(800—1200℃)下，大多数材料的电导率随时间(老化)连续变化(Badwal，1987；Ciacchi，1990；Etsell 和 Flengas，1970；Vlasov 和 Perfiliev，1987)。如以前图11-3对 ZrO_2-Y_2O_3 和 ZrO_2-Sc_2O_3 所示，当烧结材料退火时，电导率在长时期中连续退化(通常开始几小时迅速，然后较缓慢)。电导率退化速率与退火温度、以前的热历史、掺杂剂类型和浓度有关，并由相平衡反应的热力学和动力学测出。对于每个系统或组成，通常有上、下限温度，在上、下限温度以外，电导率不发生老化或退化。在大多数系统中，把材料加热到较高

温度则老化能可逆。

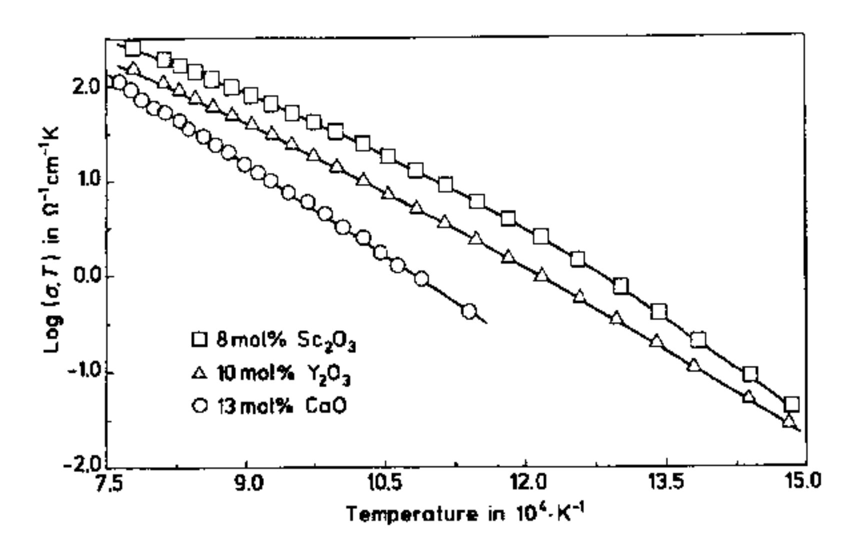


图11-15　各种稳定氧化锆电解质的 Arrhenius 图。○——13mol%CaO(Tien 和 Subbarao,1963),△——10mol%Y_2O_3,□——8mol%Sc_2O_3(作者的数据)

·p. 595·

在单晶和多晶陶瓷晶粒内的老化是亚稳相缓慢分解、低导相沉淀的生成和生长,以及阳离子或阴离子亚晶格有序化的结果(Allpress 和 Rossell,1975;Baukal,1969;Etsell 和 Flengas,1970;Green 等,1989;Hannink,1978;Rossell,1981;Stubican 和 Ray,1977;Stubican 等,1977;Subbarao 和 Sutter,1964;Tien 和 Subbarao,1963;Vlasov 和 Perfiliev,1987)。这些过程需要阳离子的扩散和重排,因而受退火温度时阳离子缓慢移动所限制,并常通过中间亚稳相的生成而进行。

即使单相材料在退火温度时也可以是热力学不平衡的。在氧化锆基系统中已观察到立方固溶体在退火时存在短程或长程有序(Allpress 和 Rossell,1975;Stubican 和 Ray,1977;Stubican 等,1977)。在 ZrO_2-CaO 系统中,有退火时微区或有序化物生成和生长的最强有力证据(Allpress 和 Rossell,1975;Stubican 和 Ray,1977);在1000℃附近较高掺杂剂浓度(18mol%—20mol%CaO)时电导率随时间减小,是由于有序/无序转变的缘故(Subbarao 和 Sutter,1964;Tien 和 Subbarao,1963)。在单相 ZrO_2-Y_2O_3组成中还没有确定有序化对电导率的影响和在任何情况下似乎是相对小的(Etsell and Flengas,1970)。10mol%Y_2O_3 组成在 1000℃不发生老化(Badwal,1984)。在 ZrO_2-Sc_2O_3 系统中,4.5mol%和8mol%Sc_2O_3间的所有组成在烧结态主要是单相材料,但在1000℃时电导率随时间减小。这主要是烧结材料中富掺杂剂亚稳 t'-相缓慢变为方立相母体和四方(低掺杂)沉淀的缘故(Badwal,1987;Ciacchi,1990)。对于7.8mol%Sc_2O_3-ZrO_2,最大电导

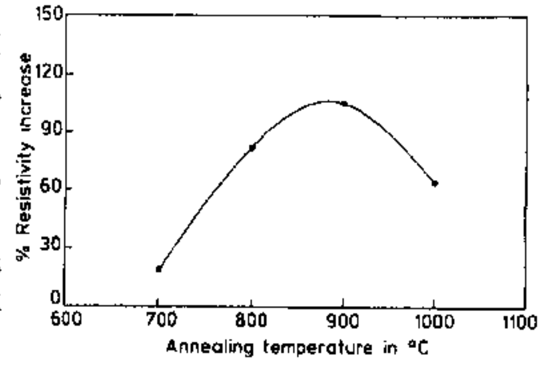


图11-16　在不同温度退火9500min 后7.8mol% Sc_2O_3-ZrO_2中电阻率增加的百分数

率退化发生在900℃(图11-16)(Ciacchi,1990)。

在两相陶瓷中,通常烧结材料的相集合不处于热力学平衡态,并由于溶质分离和沉淀及低导相的生长,所有部分稳定氧化锆在1000℃附近发生电导率随时间大的退化。在ZrO_2-Y_2O_3中,观察到电导率在1000℃附近退化,所有组成(2mol%-8mol%Y_2O_3)成为两相(立方和四方)区(Badwal 和 Ciacchi,1990)。

MgO 和 CaO PSZ 的电导率在1000℃附近甚至随时间较迅速退化(图11-17)。在MgO-PSZ 中,在亚共析温度以下的老化使四方相沉淀转变为单斜氧化锆,细小的单斜结构在四方氧化锆沉淀内发展并在晶内生成有序的阴离子缺位相 $Mg_2Zr_5O_{12}$(Hannink 和 Garvie,1982)。增加的单斜氧化锆沉淀也在晶界发生。在CaO-PSZ 退火时也出现与低导相相类似的沉淀和粗化(Hannink 等,1981)。

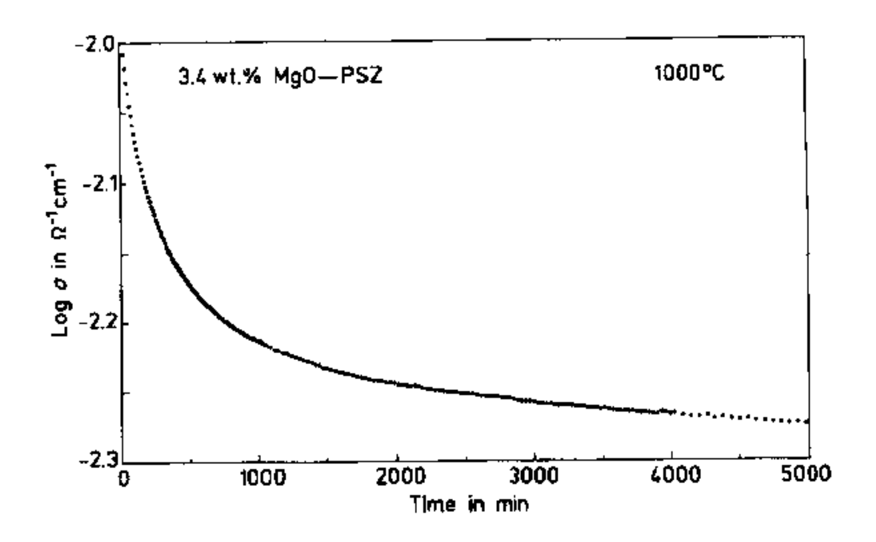


图11-17 3.4wt%MgO-PSZ 在1000℃的老化行为

•p.596•

在多晶材料中,除了晶内电导率变化外,也报道由退火引起的晶界电阻率增加(Ciacchi,1990;Kleitz 等,1981;Vlasov 和 Perfiliev,1987)。

除了上面讨论的老化行为外,氧化锆陶瓷加热或冷却时的相转变能引起电导率突变。例如单斜氧化锆的存在(由相分介引起的不完全相反应或生成)导致 Arrhenius 图电导率跳跃和如上面图11-4所示的滞后效应。这样的相变伴随着体积变化,导致热循环时微裂纹的产生和电导率的退化(Badwal,1983)。

氧化锆基电解质的电导率在一个宽的温区和氧离子迁移数接近于1的氧分压区与氧分压无关(Etsell 和 Flengas,1970)。尽管由于测定离子迁移数所用方法不同而使分散性相当大,但1000℃的电解质域至少从1atm 延伸至10^{-20}atm 氧分压。它随温度升高而窄化,随温度降低而变宽。在较低氧分压时电导模型是 n 型。

氧化锆基陶瓷如氧在烧结和其后的热处理时,低电导杂质的偏析会大大改变总电导率。晶界对总电阻率的贡献与所用粉料和陶瓷制备过程有关。晶界电阻率的影响在具有大的晶界表面积的小晶粒尺寸陶瓷如氧化钇四方氧化锆中较为显著(Badwal,1990)。该题目将在11.5节关于"显微结构和迁移性质"中较详细讨论。

11.4.1.2 氧化铈基材料

纯氧化铈(CeO_{2-x})在一个宽的温度和氧分压区($x \approx 0.3$)是萤石型结构(Bevan 和 Kordis,1964)。对于小的 x 值,氧化铈是一个混合导体,但是电子(n 型)电导率随着非化学计量程度的增加而处于支配地位(Van Handel 和 Blumenthal,1974)。在纯氧化铈中,虽然大多数数据点归氧离子缺位模型,但已报道氧缺位和铈填隙作为非化学计量缺陷(Blumenthal 和 Hofmaier,1974;Panlener 等,1975)。添加低价掺杂剂(CaO,Y_2O_3,Gd_2O_3,Nd_2O_3,Yb_2O_3,La_2O_3等)时,氧缺位浓度的增加远高于电子缺陷浓度,材料是良好的离子导体。添加氧化物的溶解度很高(Bevan 等,1965a,1965b;Etsell 和 Flengas,1970)且在一个宽的掺杂浓度区是萤石型结构固溶体。在掺杂氧化铈中,氧缺位是主要电荷补偿缺陷(Blumenthal 等,1973)。

•p. 597•

在 CeO_2-CaO 系中,Adham 和 Hammou(1983)及 Blumenthal 等(1973)报道电导率最大值在500－1000℃间在11mol%－12mol%CaO(5.5%－6%缺位浓度),而 Nowick 等(1979)没有看到这个最大值。在3mol%－14mol%CaO 间,活化能随掺杂剂含量变化不大。在 CeO_2-Y_2O_3系中,Wang 等(1981)在一个宽的浓度区(0.05mol%－40mol%)研究 Y_2O_3含量的影响并在182℃观察到一个尖锐的电导率最大值[图11-18(a)]和一个在4mol% Y_2O_3的活化能最小值。随着掺杂剂浓度进一步增加至40mol%,电导率比182℃时降低四个多数量级。可是 Adham 和 Hammou(1983)在8mol%Y_2O_3(500－600℃)观察到电导率最大值。仔细审查 Wang 等(1981)在560℃报道的数据也揭示高于6mol%Y_2O_3有一个宽的最大值[图11-18(b)]。和氧化锆基材料相似,随着温度升高,离子导电的 Arrhenius 图斜率向较低活化能变化。Wang 等(1981),Kilner(1983)和 Hohnke(1981)已如以前对氧化锆基电解质讨论的那样用缺位和掺杂剂阳离子在低温的相互作用解释掺杂 CeO_2中的电导率行为。因为始终保持相同的萤石型结构,在氧化铈基系统稀固溶区研究掺杂阳离子类型及其浓度的影响是较有意义的。

在各种 CeO_2基电解质中,已报道 Gd_2O_3掺杂的 CeO_2有最大电导率(Gerhardt-Anderson 和 Nowick,1981;Gerhardt 和 Nowick,1986;Kudo 和 Obayashi,1975)。表11-3列出了各种掺杂 CeO_2组成的离子电导率和活化能值。已报道不同温区活化能数据某些含糊的结果。

表11-3 掺杂氧化铈电解质的电导率和活化能数据

组成	σ ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$)($T$,℃)	E_m($kJ \cdot mol^{-1}$)(±3)(温区,℃)
$(CeO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$[a]	0.0091 (600) 0.003 (500)	68 (450－700)
$(CeO_2)_{0.95}(Y_2O_3)_{0.05}$[b]	0.145 (1000)	73 (400－1000)
$(CeO_2)_{0.90}(CaO)_{0.10}$[b]	0.10 (1000)	88 (400－1000)
$(CeO_2)_{0.89}(CaO)_{0.11}$[a]	0.0064 (600)	72 (450－700)
$(CeO_2)_{0.90}(Gd_2O_3)_{0.10}$[c]	0.25 (1000)	68 (700－1000)
$(CeO_2)_{0.82}(Gd_2O_3)_{0.18}$[d]	0.235 (1000)	81 (700－1000)
$(CeO_2)_{0.82}(Nd_2O_3)_{0.18}$[d]	0.23 (1000)	78 (700－1000)
$(CeO_2)_{0.82}(La_2O_3)_{0.18}$[d]	0.154 (1000)	78 (700－1000)

[a] Adham 和 Hammou (1983);[b] Tuller 和 Nowick (1975);[c] Reiss 等 (1981);[d] Kudo 和 Obayashi (1975)。

•p. 598•

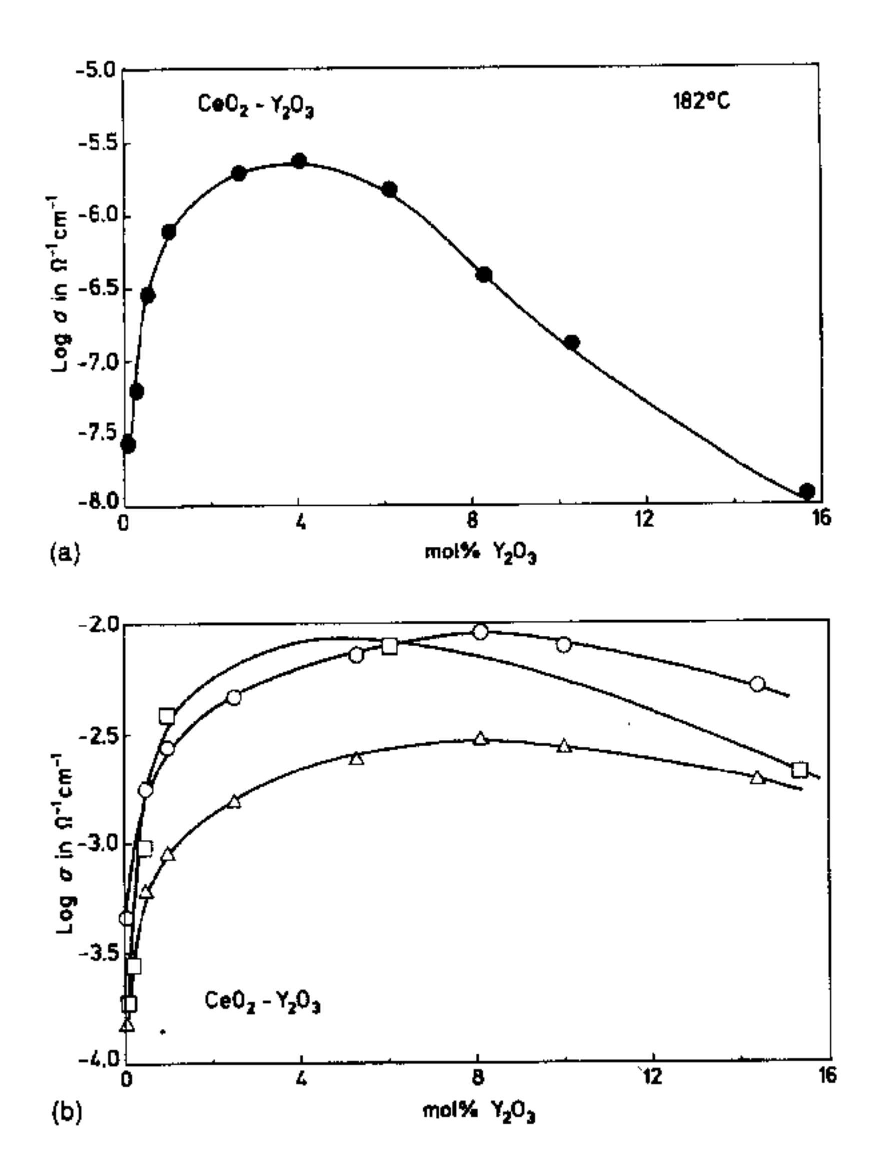


图11-18 CeO_2-Y_2O_3系中电导率随 Y_2O_3含量的变化。(a) 182℃(Wang 等,1981);
(b) □—— 560℃(Wang 等,1981);○—— 600℃,△—— 500℃(Adham 和 Hammou,1983)

在氧化铈基材料中晶界电阻率对总电阻率作主要贡献,并已报道和掺杂剂类型及除杂质以外的掺杂剂浓度有关(Adham 和 Hammou,1983;Gerhardt 和 Nowick,1986;Tanaka 等,1987;Wang 和 Nowick,1980)。一般说来,对低掺杂剂含量观察到较高的晶界电阻率。晶界电阻率的由来相似于氧化锆基电解质。杂质在晶界偏析并被认为是围绕每个晶粒或晶粒聚集体形成连续的玻璃膜(Gerhardt 等,1986;Tanaka 等,1987)。

在氧化铈基电解质中,离子电导范围窄且和掺杂剂浓度有关。这些材料在低氧分压和高温易发展成 n 型电子电导(Adham 和 Hammou,1983;Blumenthal 等,1973;Hurley 和 Hohnke,1980;Tuller 和 Nowick,1975)。例如$(CeO_2)_{0.95}(Y_2O_3)_{0.05}$,Tuller 和 Nowick(1975)报道600℃的电解域($t_i>0.99$)延至10^{-13}atm,而在1000℃仅延至10^{-6}atm 氧分压。

·p. 599·

尽管和氧化锆基材料相比,掺杂氧化铈电解质有高离子电导率,但限用于低氧浓度和

高温。

11.4.1.3 氧化钍和氧化铪基材料

氧化钍(ThO_2)是立方萤石型结构,纯氧化钍属 p 型电导(Bauerle,1966;Etsell 和 Flengas,1970;Lasker 和 Rapp,1966)。在高氧分压下主要缺陷是电子空穴(h)和填隙阴离子 O_i^{2-}。根据反应:$O_2(g)=2O_i^{2-}+4h$,氧溶解在晶格中。任何氧分压变化都能改变离子和电子缺陷的相对浓度。添加掺杂剂如 CaO,MgO,Y_2O_3,Gd_2O_3,Yb_2O_3生成阴离子缺位因而增加离子缺陷浓度,超过了电子性载流子的浓度。添加氧化物的溶解度随掺杂剂类型和温度变化很大;溶解度极限随温度增加。已报道在1700℃附近 CaO 和 Y_2O_3掺杂剂的溶解度分别为约10mol%和20mol%(Curtis 和 Johnson,1957;Hund 和 Metzger,1952;Mehrotra 等,1973;Möbius,1964;Subbarao 等,1965)。

在掺杂氧化钍中,p 型电导与温度和电解质组成有关。例如,在 ThO_2-Y_2O_3中,离子电导和 p 型电导以及离子迁移数随 Y_2O_3含量增加(Hammou,1975;Lasker 和 Rapp,1966)。一般说来,Y_2O_3和 CaO 掺杂剂在氧分压小于约10^{-6}atm 和1000℃时,电导率主要呈离子性。Lasker 和 Rapp(1966)及 Steele 和 Alcock(1965)已报道在$10^{-6}-10^{-28}$atm 氧分压范围内,ThO_2-Y_2O_3固溶体的总电导率与氧分压无关。在纯的和掺杂的氧化钍中,p 型电导遵从$(P_{O_2})^{1/4}$定律(Lasker 和 Rapp,1966)。

在氧化钍基材料中,大多数电导率研究集中在 ThO_2-Y_2O_3和 ThO_2-CaO 系统。离子电导率来自氧离子移动。实测和理论密度相比较,指明萤石型固溶体属阴离子缺位模型(Subbarao 等,1965;Wimmer 等,1967)。观察到电导率最大值在约8mol%Y_2O_3(3.75%阴离子缺位浓度)(Hammou,1975;Lasker 和 Rapp,1966)和5mol%-10mol%CaO(Steele 和 Alcock,1965;Maiti 和 Subbarao,1976)。这里值得注意的是,CaO 在 ThO_2中的溶解度大大低于在 ZrO_2和 CeO_2中的溶解度。

ThO_2-CaO 组成的电导率比 ThO_2-Y_2O_3低约一个数量级。掺杂氧化钍材料的离子电导率比相应氧化锆基材料相似组成低1-2个数量级(图11-19)。表11-4列出几种 ThO_2-Y_2O_3(CaO)组成的电导率和活化能值。

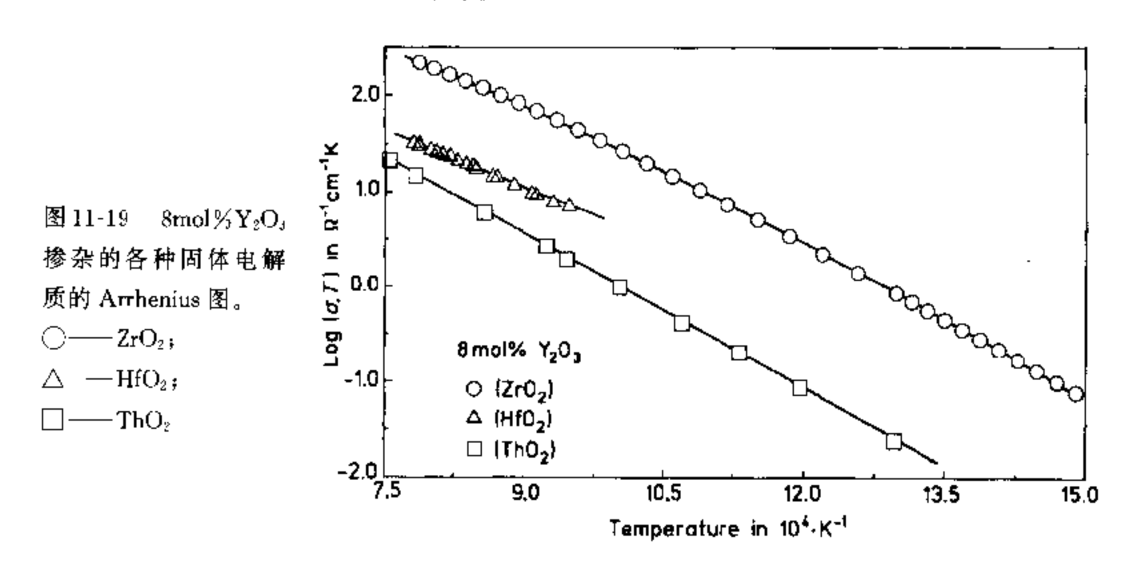


图11-19 8mol%Y_2O_3掺杂的各种固体电解质的 Arrhenius 图。
○——ZrO_2;
△ —HfO_2;
□——ThO_2

表11-4　掺杂氧化钍和稳定氧化铪电解质的离子电导率和活化能数据

组　成	σ ($\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$)(T, ℃)	E ($kJ\cdot mol^{-1}$)(±3)(温区, ℃)
$(ThO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$[a]	0.018 (1045)	106 (1045—1400)
$(ThO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$[b]	0.013 (1000)	
$(ThO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$[c]	0.0075 (1000)	
$(ThO_2)_{0.93}(Ca_3)_{0.07}$[d]	0.002 (1000)	112 (1000—1300)
$(ThO_2)_{0.95}(Ca_3)_{0.05}$[e]	4.5×10^{-4}(1000)	
$(ThO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$[f]	0.025 (1000)	70 (800—1000)
$(ThO_2)_{0.80}(Y_2O_3)_{0.20}$[f]	0.0053 (1000)	128 (800—1000)

[a] Hammou (1975); [b] Bauerle (1966); [c] Lasker 和 Rapp (9166); [d] Maiti 和 Subbarao (1976); [e] Steele 和 Alcock (1965); [f] Schieltz 等(1971)。

·p. 600·

在掺杂氧化钍中电解质电导率区延伸至更低氧分压。Patterson 等(1967)已从 ThO_2-Y_2O_3系的 DC 极化实验估计在1000℃氧分压降至10^{-34}atm 时，$t_i>0.99$。其它作者也已报道在十分低的氧分压有相似的高离子迁移数(Etsell 和 Flengas，1970；Hammou，1975；Lasker 和 Rapp，1966；Wimmer 等，1967)。一般认为1000℃时 ThO_2-Y_2O_3电解质电导区至少在10^{-6}—10^{-25}tam 氧分压。和氧化锆基材料相似，离子电导区随温度增加而减小。与氧化锆基材料比较，掺杂氧化钍电解质的主要优点是它们在极端还原环境中的高稳定性。为此这些材料用在测量低氧浓度的伽伐尼电池中是较有吸引力的，例如在液态金属中(Chandrasekharaiah 等，1980；Jagannathan 等，1980)。因为这些电解质在高氧分压时离子电导率低，且存在 p 型电导，所以它们不是燃料电池和氧泵的重要竞争者。

纯氧化铪(HfO_2)随着温度变化有几种多晶型转变且在低温不存在萤石型相。必须添加掺杂剂诸如 Y_2O_3，La_2O_3，Gd_2O_3和 CaO 来稳定其立方结构(Etsell 和 Flengas，1970；Komissarova 等，1964；Spiridinov 等，1968)。HfO_2-CaO 立方固溶体在1450℃以下不稳定，它分解成单斜 HfO_2和 $CaHf_4O_9$(Delamarre 和 Perez y Jorba，1965)。在 HfO_2基系统中研究最广泛的电解质 HfO_2-Y_2O_3中，需要7mol%—8mol%Y_2O_3来完全稳定萤石相。在1500℃时需添加至约50mol%Y_2O_3来稳定萤石相(Spiridinov 等，1969)。Besson 等(1966)和 Schieltz 等(1971)已研究这个系统的电解质行为。由填满的阳离子亚晶格和阴离子缺位组成缺陷结构。电导率最大值在8mol%Y_2O_3。在萤石相中，电导活化能随掺杂剂浓度的增加而增加。活化能最大值和电导率最小值(1000℃)在33.3mol%Y_2O_3时。有假设说在这个组成存在化合物 $Y_2Hf_2O_7$(Caillet 等，1967)。在这个组成以下的电导率行为用随着 Y_2O_3含量增加萤石晶格中阴离子缺位有序化增加来解释(Schieltz 等，1971)。最近 Sály 等(1989)已报道几种稀土掺杂(15mol%Ln_2O_3)-HfO_2单晶的电导率。和其它稀土氧化物相比，Sc_2O_3掺杂的电导率高出一个数量级；和稳定氧化锆相比，HfO_2基材料的离子电导率是低的(图11-19)，电解质导电区是窄的(在1000℃时是1—10^{-16}atm 氧分压)(Schieltz 等，1971)。因此这些材料不如氧化锆基或氧化钍基电解质。

·p. 601·

11.4.1.4　氧化铋基材料

Bi_2O_3在室温是稳定的单斜型(α-相)。加热时，α-相在约730℃转变为萤石型 δ-相。单斜

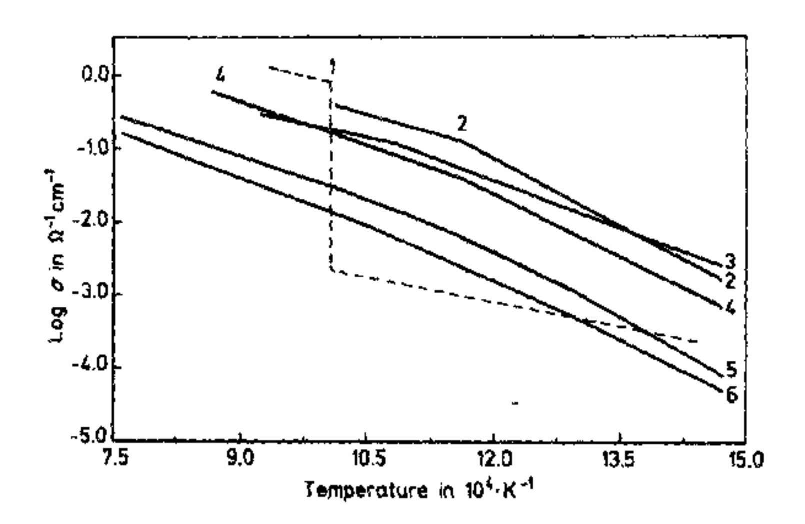


图11-20　某些氧化铋和氧化锆基电解质电导率的比较。1——Bi_2O_3；2——$(Bi_2O_3)_{0.8}(Er_2O_3)_{0.2}$；3——$(Bi_2O_3)_{0.75}(Y_2O_3)_{0.25}$；4——$(Bi_2O_3)_{0.715}(Dy_2O_3)_{0.285}$；5——$(ZrO_2)_{0.92}(Sc_2O_3)_{0.08}$；6——$(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$。$Bi_2O_3$(电解质数据根据表11-5)

α-相主要是电子导体而δ-相主要是氧离子导体。在热循环时，电导的Arrhenius图在730℃附近有一个大跳跃(电导率增加约三个数量级)(图11-20)。氧离子电导来自缺陷萤石型结构中大的缺位浓度。这是已知最好的氧离子导体，电导率比相同温区完全稳定氧化锆高约两个数量级(图11-20)。但是，δ-相仅稳定在窄的温区(730－825℃)直至氧化铋熔点。在冷却时δ-相作为亚稳相存留，并在约650℃时转为四方β-相，或在约640℃转为体心立方γ-相，在640℃以下又转为α-相(Cahen，1980；Harwig，1977；Takahashi和Iwahara，1973；Verkerk，1982)，所有相转变可不可以发生在上面给出的温度取决于冷却速率。已报道依赖于冷却速率的β-和γ-相的不同稳定区。β-和γ-相的离子电导率比δ-相低几个数量级(Cahen，1980；Harwig，1977；Verkerk，1982；Verkerk和Burggraaf，1981)。所有相转变伴随着大的体积变化。添加许多其它金属氧化物如Y_2O_3，Dy_2O_3，Er_2O_3，Nb_2O_5，Ta_2O_5，WO_3和Gd_2O_3能把高氧离子电导面心立方(f.c.c)δ-相稳定在很低的温度(甚至室温)。Verkerk和Burggraaf(1981)已讨论了掺杂阳离子半径对稳定立方相所需最小掺杂剂量的影响。这种关系示于图11-21。在室温完全稳定萤石型相所需的稳定剂量是25mol%－32mol%至43mol%Y_2O_3，28.5mol%－50mol%Dy_2O_3，35mol%－50mol%Gd_2O_3，17.5mol%－45mol%Er_2O_3，22mol%－28mol%WO_3，15mol%－25mol%Nb_2O_5，8mol%－25mol%Ta_2O_5(Kruidhof等，1990；Takahashi和Iwahara，1973；Takahashi等，1975；Takahashi等，1977；Verkerk等，1980；Verkerk和Burggraaf，1981；Verkerk，1982)。

·p.602·

Bi_2O_3-M_2O_3系中的相集合是十分复杂的并取决于样品的预热历史(例如，自烧结温度的冷却速率和其后的热处理)。图11-22总结了各Bi_2O_3-M_2O_3系中检出的所有相集合。亚稳型立方相存在(在低温)在比完全稳定立方f.c.c.相所需稳定剂低约5mol%－10mol%的组成中。但是，延长退火则f.c.c.相缓慢转变为六方或菱方相(ε)。已报道这个相有比δ-相低得多的电导率。在Bi_2O_3-Gd_2O_3系统中，Takahashi等(1975)报道30mol%Gd_2O_3以下的组

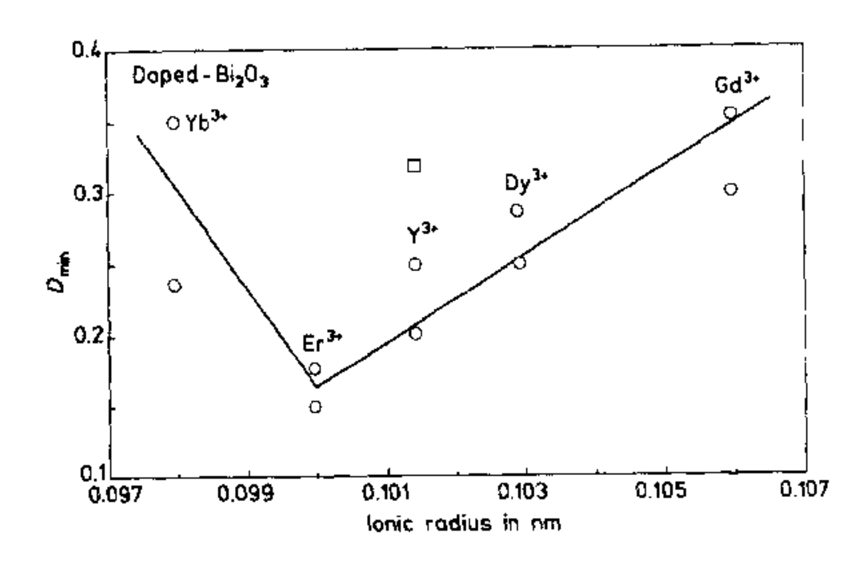


图11-21　在Bi_2O_3中稳定面心立方相所需最少掺杂剂量(D_{min})和掺杂剂阳离子尺寸之间的关系。○——根据 Verkerk 等(1981),□——Y_2O_3较近数据

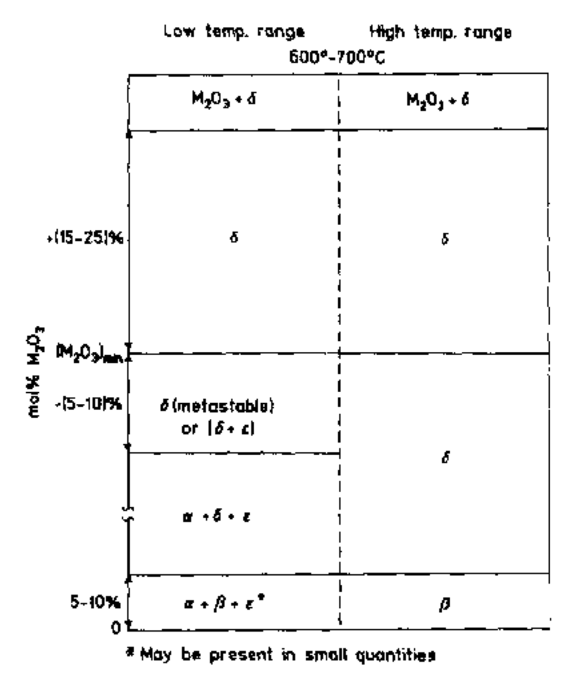


图11-22　Bi_2O_3-M_2O_3相集合的文献摘要。δ——面心立方;α——单斜,β——四方;ε——六方或菱方

成,萤石相是高温相,它在较低温度转变为四方(较低稳定剂含量)或菱方(较高稳定剂含量)相。在 Bi_2O_3-Y_2O_3系统中,Kruidhof 等(1990)报道在22mol%--32.5mol%Y_2O_3间的已制备组成有面心立方结构,但在650 C退火则发生从立方到六方结构的缓慢相转变;六方相数量随 Y_2O_3含量的增加而减少。在31.8mol%Y_2O_3只有立方相,而在22mol% Y_2O_3只有六方相。在 Bi_2O_3-Dy_2O_3和 Bi_2O_3-Er_2O_3系统中也观察到一些相似行为(Kruidhof 等,1988;Verkerk 和 Burggraaf,1981)。Watanabe 和 Kikuchi(1986)已报道,立方至六方相转变是十分缓慢的,而六方至立方相的可逆转变是快的。Joshi 等(1990)也报道含25mol%Y_2O_3的 Bi_2O_3在600和700 C间的 δ-相随时间缓慢分解。这些报道和 Datta 和 Meehan(1971)提出的相图相反。四方和/或α-相存在十分低的 M_2O_3浓度(<5mol%~10mol%)。在热循环时,所有这些相转变伴随着电导率大的增加(加热时)或减小(冷却时)。

·p. 603·

在所有研究过的 Bi_2O_3系统中,已报道最大电导率在 Bi_2O_3-Er_2O_3系中的$(Bi_2O_3)_{0.8}(Er_2O_3)_{0.2}$组成[在500℃时 0.023$\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$;在700℃时 0.37$\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$, Verkerk 等,(1980)],它比$(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$高约两个数量级(图11-20)。$Bi_2O_3$的稳定面心立方相的离

子迁移数是1，但这些材料在低氧分压时易还原和发展电子电导。

·p. 604·

对于面心立方相，在完全稳定面心立方相所需最少稳定剂之上5mol%－10mol%的组成，在约600－670℃时看到 Arrhenius 图斜率有明显变化（弯曲），在较高温度有较低活化能（图11-23）。这种斜率变化与相转变无关。对较高组成，未见活化能变化，并且 Arrhenius 图的斜率约相等于显示弯曲的组成在低温区的斜率（图11-23）。Verkerk 和 Burggraaf (1981)报道在弯曲区以上活化能随稳定剂含量增加，而指前项保持不变。对不显示弯曲的组成（和有弯曲的组成在低温区），活化能和稳定剂含量无关，但指前项随稳定剂含量的增加线性减小。表11-5列出几种组成的电导率和活化能值。

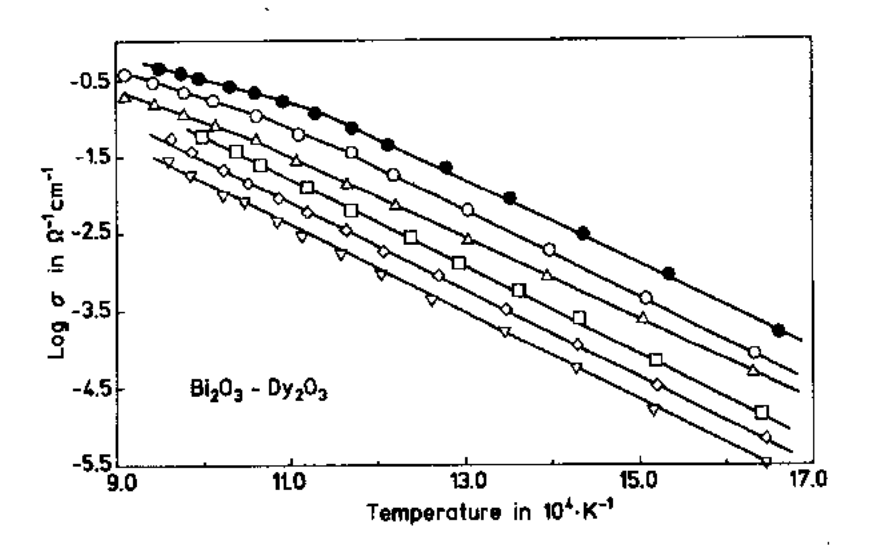


图11-23　Bi_2O_3-Dy_2O_3系随组成变化的 Arrhenius 图。Dy_2O_3含量：●—— 25mol%；○—— 28.5mol%；△—— 35mol%；□—— 40mol%；◇—— 45mol%；▽——50mol%

表11-5　纯的和掺杂的氧化铋面心立方相和几种烧绿石的电导率和活化能

组成	σ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)(700℃)	E (kJ mol^{-1})(±3)(温区℃)
Bi_2O_3[a]	3.1 (800℃)	
$(Bi_2O_3)_{0.80}(Er_2O_3)_{0.20}$[b]	0.37	62(＞600)
		115(＜550)
$(Bi_2O_3)_{0.65}(Er_2O_3)_{0.35}$[b]	0.07	109(250－750)
$(Bi_2O_3)_{0.65}(Gd_2O_3)_{0.35}$[a]	0.10	
$(Bi_2O_3)_{0.715}(Dy_2O_3)_{0.285}$[c]	0.15	73(＞600)
		108(＜600)
$(Bi_2O_3)_{0.50}(Dy_2O_3)_{0.50}$[c]	0.011	109(325－775)
$(Bi_2O_3)_{0.70}(Y_2O_3)_{0.30}$[d]	0.14	71(＞650)
		110(＜625)
$(Bi_2O_3)_{0.85}(Nb_2O_5)_{0.15}$[e]	0.19	85 (400－850)
$Nd_2Zr_2O_7$[f]	4×10^{-5}(727℃)	67
$Gd_2Zr_2O_7$[f]	0.0068(727℃)	82

[a] Takahashi 等 (1975))；[b] Verkerk 等 (1980)；[c] Verkerk 和 Burggraaf (1981)；[d] 作者的数据；[e] Takahashi 等 (1977)；[f] Van Dijk 等(1984).

Verkerk 等(1982)从 Bi_2O_3-Er_2O_3系的中子衍射研究中没有看到缺位的长程有序,但在接近弯曲温度时立方相的晶格常数有微小变化(Verkerk 等,1980)。他们从扩散散射假定在低温存在短程有序。在弯曲温度(600—670℃)以上加热则晶格无序,成为相似于Bi_2O_3的缺陷结构。

一般说来,在 Bi_2O_3基电解质中晶界电阻是可以忽略的。

氧化铋基电解质的机械性质相当差,它们在800—900℃低的温度有相当大的蠕变。这和这些材料在还原气氛中易发展电子电导一起,限制了它们在固态电化学器件特别在固体氧化物燃料电池中的应用。

11.4.1.5　*烧绿石和其它氧化物*

氧离子导电不限于萤石型结构。许多其它晶体结构的其它氧化物(例如:烧绿石、钙钛矿和稀土氧化物)在一个限定温度和氧分压区也显示氧离子电导。

·p.605·

已知一般分子式为$(A^{3+})_2(B^{4+})_2O_7$的烧绿石有时是氧离子导体(参看本卷第1章1.6.1节"烧绿石的典型结构模型")。大多数电导研究限于 A=Ln 和 B=Zr 或 Ti 的材料。虽然烧绿石和萤石结构不同,在完善的烧绿石中阳离子和阴离子亚晶格是有序的,但和萤石结构很相近。但是,不是所有烧绿石都是这样的。例如,在 $Ln_2Zr_2O_7$中,阳离子和阴离子亚晶格在一定程度上是无序的,且随着 Ln^{3+}的尺寸接近于 Zr^{4+}而增加。其证据来自红外、拉曼和中子衍射研究(Klee 和 Weitz,1969;Scheetz 和 White,1979;Van Dijk 等,1980a)。Gd^{3+}是这系列中看到的烧绿石有序的最小稀土离子。已对 $Ln_2Zr_2O_7$和 $Ln_2Ti_2O_7$(Ln=Nd,Sm,Gd,Tb,Er)烧绿石和它们的固溶体进行详细的电导研究(Burggraaf 等,1981;Van Dijk 等,1980b;Van Dijk,1981;Van Dijk 等,1984;Van Dijk,1985)。这些作者已报道在高温的有序-无序(萤石→烧绿石)转变。对 $Gd_2Zr_2O_7$是发生在1550℃。从转变温度以上淬火的材料具有萤石结构。阳离子和阴离子亚晶格有序是相关的。阳离子有序降低活化能,阴离子有序降低指前项。增大 Ln^{3+}尺寸和相关的阳离子有序度则不仅降低离子电导活化能也降低离子电导率。因此,从改变有序或无序度来获得一个完好的导体是困难的。一般说来,烧绿石比氧化锆、氧化铈或氧化铋电解质有较低的氧离子电导率(表11-5)。

·p.606·

已报道某些掺杂或不掺杂稀土氧化物、Sc_2O_3、Y_2O_3和某些钙钛矿具有良好的氧离子导电性,但仅在有限的氧分压和温度区(Etsell 和 Flengas,1970;Dell 和 Hooper,1978;Steele,1989)。事实上,$(La_2O_3)_{0.95}(SrO)_{0.05}$在约600℃以下的电导率比完全稳定 Y_2O_3-ZrO_2高,但这些材料在湿空气中退化(Steele,1989)。这样的材料只能有选择地应用。研究超离子导体进行研究主要是学术上感兴趣,很少有技术意义。

11.4.2　Beta-氧化铝

Beta-氧化铝是指结构和组成密切相关的一簇钠铝酸盐。就迁移性来说,两种重要的钠铝酸盐是名义组成分别为 $Na_2O\cdot11Al_2O_3$和 $Na_2O\cdot5Al_2O_3$的 Na^+β-氧化铝和 Na^+β″-氧化铝。β或β″-氧化铝都不是化学计量的,而是组成可变的。Na^+β-氧化铝含有比化学计量高得多的钠,而β″-氧化铝缺钠。某些作者已评论了 Beta-氧化铝的结构和性质(Collongues

等，1978；Kennedy，1977；Kummer，1972；Powers 和 Mitoff，1978；Stevens 和 Binner，1984；Whittingham 和 Huggins，1972）。

Beta-氧化铝的晶体结构由堆积成尖晶石基块的 Al^{3+}和 O^{2-}组成，与 $MgAl_2O_4$中相似（Al^{3+}占据八面体和四面体位置）（参看本卷第1章1.3.7节 β-氧化铝的典型结构模型）。含有 Na^+和 O^{2-}的二维松堆积层分隔所谓的尖晶石基块。β-和 β″-氧化铝的主要区别是尖晶石基块的堆积次序。在 β″-氧化铝中是每三个尖晶石基块重复堆积而在 β-氧化铝中导电面是两个尖晶石基块的镜面。β″-氧化铝每单胞 Al^{3+}不足由松导电层中三个附加 Na^+进行电荷补偿。β-氧化铝是六方结构而 β″-氧化铝是菱方结构。因为在尖晶石基块中存在阳离子缺位，所以在二元氧化物（Na_2O 和 Al_2O_3）之间的 Na^+β″-氧化铝结构是不稳定的，并需添加 MgO 或 Li_2O 来稳定（Bugden 和 Duncan，1977；Imai 和 Harata，1972；Kummer，1972）。Mg^{2+}或 Li^{1+}占据尖晶石基块中的晶格缺位，由导电面中的 Na^+离子补偿电荷。添加稳定氧化物对钠含量和材料的电阻率也有影响（Imai 和 Harata，1972；Kennedy 和 Sammells，1972，1973）。

Na^+导电发生在松堆积层中并限于这些二维平面。沿 C 轴导电是极困难的。在 Na^+ beta（β、β″）-氧化铝中高钠离子电导率来自导电的大量有效位置和离子移动低的活化能（15－30kJ·mol^{-1}）（Hooper，1977；Kennedy，1977；Whittingham 和 Huggins，1972）。在 β 或 β″-氧化铝电解质中的离子迁移数接近于1，电子电导可忽略（Galli 等1973；Whittingham 和 Huggins，1972）。

·p. 607·

Beta-氧化铝的有用性质之一是能用在熔盐（200－800℃）或在水溶液中的离子交换，使其它阳离子取代 Na^+离子。只有一价和某些二价阳离子易和 β-氧化铝中的 Na^+交换，而 β″-氧化铝中的钠能用许多一价、二价甚至三价阳离子（Li^+，K^+，Ag^+，Rb^+，Tl^+，Cu^+，NH_4^+和 H_3O^+，Ca^{2+}，Sr^{2+}，Pb^{2+}，Hg^{2+}，Cd^{2+}，Gd^{3+}，Nd^{3+}等）部分或完全交换（Collongues 等，1978；Farrington 和 Briant，1979；Farrington 等，1989；Frase 等，1986；Kaneda 等，1979；Kennedy，1977；Kummer，1972）。在许多情况下不会直接取代，必须用一个中间阳离子取代 Na^+。Na^+被其它离子取代引起单胞尺寸变化。

β″-氧化铝在约1450℃分解为 β-氧化铝和 $NaAlO_2$，但添加 MgO 或 Li_2O 能提高分解温度。这对获得高密度陶瓷或较高温度单晶是有用的。虽然材料高温烧结时由于 Na_2O 高平衡蒸汽压可损失一些 Na_2O，但 β-氧化铝仍可稳定至1600－1800℃。需要特别注意制备过程，尤其是对多晶材料。陶瓷的晶相与所用制备方法和烧结条件有关。制备 β 和 β″-氧化铝时已看到取决于制备方法的一种或两种混合物和 α-氧化铝或 $NaAlO_2$在一起（Kummer，1972；McDonough 等，1978；Ray 和 Subbarao，1975；Virkar 等，1974）。β-氧化铝是在高烧结温度（>1500℃）生成的主要相，而 β″-氧化铝可能是1400℃左右烧结或退火的主要产物。β 和 β″-氧化铝对水气是灵敏的，吸水导致电导率降低。β″-氧化铝湿度敏感性较高，并与一价的可动阳离子的尺寸有关（Zu Xiang，1989）。

许多评论文章和会议录中已报道钠和取代 teta-氧化铝的迁移性质（Bates 和 Farrington，1981；Boyce 等，1986；Collongues 等，1978；Farrington 和 Briant，1979；Kennedy，1977；Kummer，1972；Stevens 和 Binner，1984；Van Gool，1973；Vashishta，1979；Weppner 和 Schulz，1988；Zu Xiang，1989）。Beta-氧化铝电解质的电导率对钠含量、β 和 β″-相在陶瓷中

的相对比例和每个相的组成是灵敏的。另外，在多晶材料中，总电阻率受晶粒尺寸和取向、气孔率和通常作为烧结助剂添加的杂质的影响。

表11-6列出β和β″-相单晶在25和300℃时的电导率数据和活化能值。图11-24表示Na^+β、Ag^+取代β和Na^+β″-氧化铝单晶的Arrhenius图。Na^+被其它阳离子取代对电导率有很大影响(Collongues 等，1978；Farrington 和 Briant，1979；Whittingham 和 Huggins，1972)，如表11-6所示。在β或β″-氧化铝电解质中钠阳离子有最高电导率是由于它理想的尺寸(Kennedy，1977)。二价和三价阳离子的迁移率远低于一价阳离子(Farrington 等，1988，1989)。稳定Na^+β″-氧化铝(Li_2O或MgO)单晶的电导率大大地高于β-氧化铝(3—5倍)(表11-6)。这和它们不同的晶体结构有关，在β″-氧化铝的导电面内有较高的Na^+浓度和高的Na^+迁移率(Kennedy，1977)。也由于在β″-氧化铝中Na^+占据的所有位置是等价的，沿传导路线的通道更为开放。各种Beta-氧化铝导电的活化能变化在15－20kJ·mol^{-1}间(Hooper，1977；Kennedy，1977；Whittingham 和 Huggins，1972)。

表11-6　β,β″-氧化铝单晶的离子电导率和活化能数据

β,β″-氧化铝	σ ($\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$)		E (kJ·mol^{-1})
	25℃	300℃	(±2)(温区℃)
$Na^+β^a$	0.014	0.152	15.8 (to 820)
$Ag^+β^a$	0.0067	0.087	16.5 (to 800)
$K^+β^a$	6.5×10^{-5}		28.4 (to 820)
$Tl^+β^a$	2.2×10^{-6}		34.3 (to 800)
$Li^+β^a$	1.3×10^{-4}		18.0 (to 180)
$NH_4^+β^b$	1.0×10^{-6}	0.001	48 (100—300)
$Na^+β''^c$	0.16	1.7	21.2 (<25)
			11.6 (to 400)
$K^+β''^c$	0.13	0.54	20.3 (<25)
			9.7 (>100)
$Ag^+β''^c$	3.8×10^{-3}	0.073	18.4 (to 600)
$Li^+β''^c$	5×10^{-3}		29 (to 160)
$NH_4^+,H_3O^+β''^c$	1×10^{-4}		29 (to 190)

[a] Whittingham 和 Huggins (1972)；[b] Frase 等. (1984)；[c] Farrington 和 Briant (1979)，Mgo 稳定的单晶。

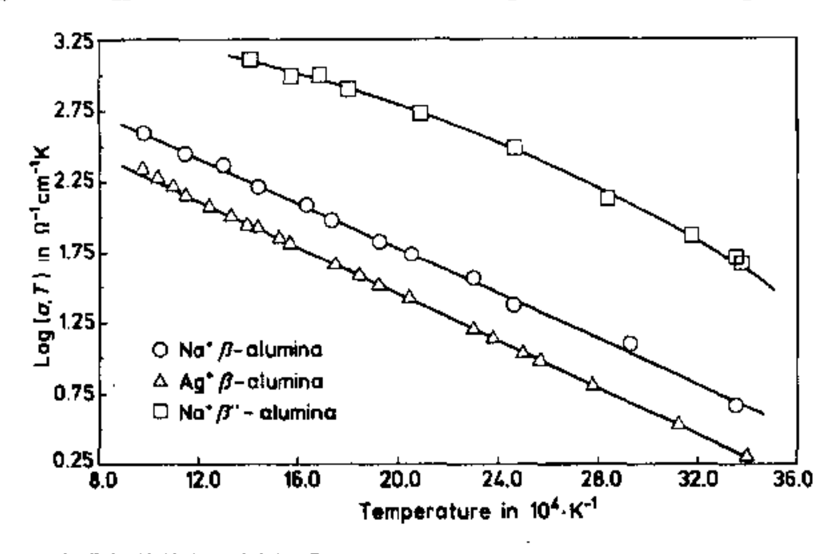


图11-24　氧化铝单晶电导率图。○—Na^+β (Whittingham 和 Huggins，1971a)；△——Ag^+β (Whittingham 和 Huggins，1971b)；□——Na^+β″ (Farrington 和 Briant，1979)

·p. 608·

通常技术应用的多晶材料中,总电阻率大大高于单晶(至一个数量级)(Hooper,1977;Kennedy,1977)。报道的总电阻率分散性相当大,且部分和不同的气孔率、杂质含量、晶粒取向及β和β''-相在陶瓷中的相对比例有关(Stevens 和 Binner,1984;Youngblood 等,1977;Youngblood 和 Gordon,1978)。而且由于材料的各向异性,晶格电导率低于相同组成的单晶。在多晶材料中,晶粒杂乱分布,总电阻率不是各晶粒电阻和晶界电阻的简单加和。由于电导仅发生在垂直于 c 轴的二维平面内,每个晶粒对邻近晶粒的相对取向起很大作用。迂回度影响(增加两电极间离子移动路程长度)是多晶材料晶内电阻和垂直于 c 轴的单晶电阻之比,在 Beta-氧化铝中大于1(Kennedy,1977;Powers 和 Mitoff,1978)。迂回度影响与陶瓷制备过程多少有关(Ohta 等,1976;Virkar 等,1974;Youngblood 和 Gordon,1978)。在β和β''-氧化铝单晶中看到的电导率差别也体现在多晶陶瓷中,β''-相比例大的、近理论密度的多晶陶瓷的电阻较低。一般说来,多晶材料中晶格电阻率活化能与观察到的单晶电阻率活化能相似。

·p. 609·

作为烧结助剂添加的杂质如 SiO_2和 CaO 偏析在晶界和三相点,生成阻塞的玻璃相大大改变晶界电阻率(Buechele 和 De Jonghe,1979;Hsieh 和 de Jonghe,1978)。但是,由于和晶格电阻率活化能($\approx$15-25kJ·mol^{-1})相比晶界电阻率较大的活化能($\approx$35－40kJ·mol^{-1}),通常在约200℃以上晶界电阻率对总电阻率的贡献是小的(Hooper,1977;Jakubowski 和 Whitmore,1979;Kennedy 等,1979)。

已知 Na^+Beta-氧化铝电解质在通电时和在钠硫电池中应用时退化。通常的退化模式包括电解质电阻率增加,裂纹开始、生长和陶瓷损坏,以及部分还原引起电子电导。Ansell(1986)评论了商用多晶材料的各种退化模式。

β-和β''-氧化铝电解质主要用作测定金属活度的探针并用在车辆牵引和电站储能的高密度电池中,也想把质子导电 Beta-氧化铝电解质用在氢生产和电化学反应器中(Nicholson 等,1985;Munshi 和 Nicholson,1990)。

11.4.3 质子导体

已报道几种类型高离子电导的质子导体例 Nafion,$HUO_2PO_4\cdot 4H_2O$(HUP),质子(H_3O^+,NH_4^+)Beta-氧化铝和 Nasicon 用在环境和能源技术中(Chandra,1988;Canaday 等,1989;Goodenough 等,1983;Goodenough 等,1985;Jensen 和 Kleitz,1982;Poulsen,1989)。用离子交换法已能制备氢离子导电 Beta-氧化铝和 Nasicon 材料,但氢离子电导率较相应的钠离子导体低几个数量级(Canaday 等,1989;Frase 和 Farrington,1984;Frase 等,1986)。由于在较高温度氢离子导电电解质不稳定,它们大多用在400℃以下的温度。

·p. 610·

Iwahara 等(1981,1988,1989)已报道 $SrCeO_3$和 $BaCeO_3$基材料中铈被三价阳离子(Y^{3+},Yb^{3+},Nd^{3+}等)部分取代后的质子离子电导。典型的掺杂剂浓度是约5%。这些材料通常是电子(p 型)导体。但是它们在高温(800－1000℃)含氢气氛(纯 H_2或 H_2/H_2O)中迅速发展质子-离子电导。空穴电导率减小并且材料在纯氢气氛中成为真正的纯质子-离子导体[在1000℃时 $\sigma(H^+)=10^{-2}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$]。Iwahara 和 Uchida(1983)用氢渗透实验确认

在这些材料中的质子电导。但是质子电导率比氧化锆基电解质中氧离子电导率低一个数量级。已在 ThO_2(Shores 和 Rapp,1972)和 $KTaO_3$(Wing-Kit 和 Nowick,1986)在基材料中观察到质子电导,但是大大低于 $SrCeO_3$和 $BaCeO_3$基系统。

在 $SrCeO_3$和 $BaCeO_3$基材料中的质子电导与氢、水和氧分压有关,而 Iwahara(1988)已提出下列氢结合到氧化物晶格中的可能平衡反应为

$$H_2(g) + 2h^{\cdot} = 2H^{\cdot} \tag{11-18}$$

或

$$H_2O(g) + 2h^{\cdot} = 2H^{\cdot} + \frac{1}{2}O_2 \tag{11-19}$$

Iwahara(1988,1989)已详细讨论了这些高温质子导体在传感器、燃料电池、氢泵和电化学反应器中的应用。

11.5 显微结构和迁移性质

陶瓷超离子导体的迁移性质相当大地受显微结构的影响。晶相、晶粒尺寸及其分布和杂质的存在及其位置都对总离子电导率有影响。显微结构的作用能分为晶内和晶界两方面。一般说来,第二相在陶瓷晶内的沉淀和生长影响晶内迁移性质,而在晶界或近晶界处第二相的沉淀或杂质相的偏析则对晶界电阻有影响。

由于大多数氧离子导电固体电解质具有萤石型结构,电导率大体上是各向同性的,迂回度因子接近于1,对于单相材料来说,在决定晶格或体积电阻率时显微结构起很小作用。但是,在各向异性材料如 Beta-氧化铝中,离子仅能沿一定的面移动,迂回度因子大于1,总

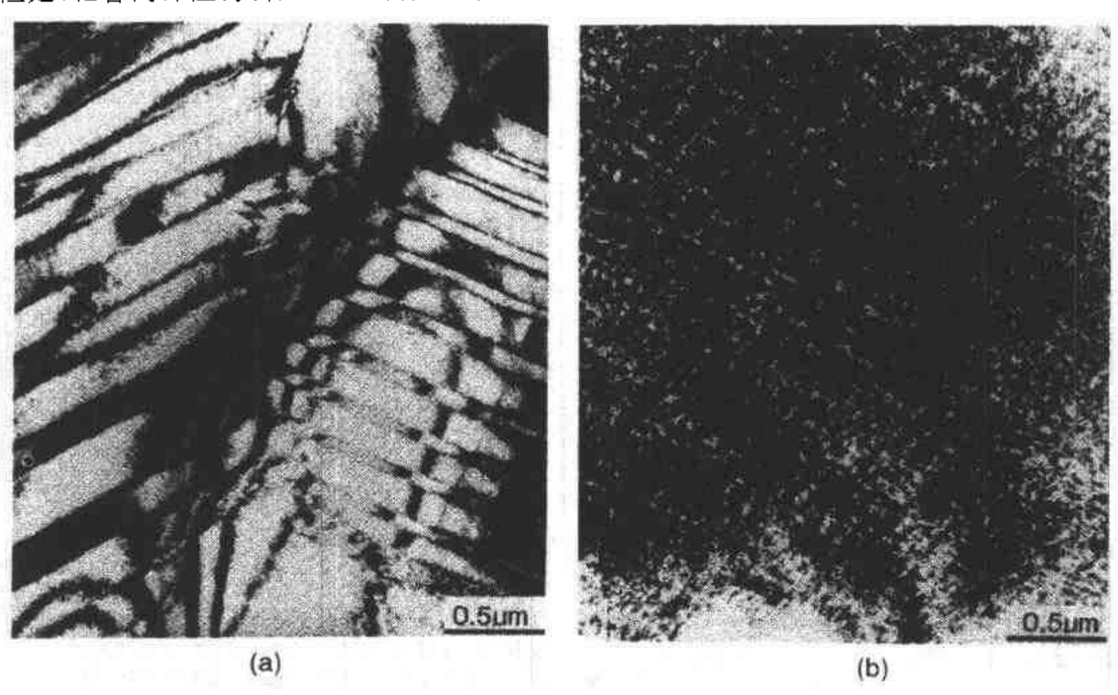


图11-25　7.8mol% Sc_2O_3-ZrO_2的透射电子显微照片。

(a)已烧结的、(b)1000℃退火672h 后。显微照片获 J. Drennan 准许

电阻率取决于晶粒的对正程度，并且不是晶界电阻率和各晶粒电阻率的简单加和。因为离子在两个测量电极间移动的路程长度增加，因而在这样的材料中预计晶格电阻率较高(Kennedy，1977)。在 beta-氧化铝中，总电导率相当大地取决于所用的陶瓷工艺路线，因为它们影响晶粒尺寸及其取向(Ohta 等，1976；Youngblood 和 Gordon，1978)。由于在晶粒内低导电相的存在或沉淀，增加路程长度也能发生在各向同性材料中。虽然显微结构在改善迁移性质方面的作用已在各种陶瓷超离子导体的有关章节讨论到一定程度，下面还用几个特殊例子加以说明。

·p. 611·

图11-25表示7.8mol%Sc_2O_3掺杂的 ZrO_2已烧结的(a)和在1000℃退火672小时后(b)的显微照片。由于 t'-相的存在，有已烧结的陶瓷显微结构中出现孪晶。这个相由陶瓷从烧结温度时的立方对称性在冷却时发生马氏体转变面生成。在退火时，亚稳 t'-相缓慢地不成比例地成为立方相和四方相 ZrO_2沉淀[图11-25(b)]导致晶格电导率实际上的减小(图11-3)。

在 ZrO_2-Y_2O_3系两相区(四方＋立方)退火时，2和8mol%Y_2O_3间的所有组成出现电导率退化。Badwal 等(1990a)在系统研究高纯3mol%Y_2O_3-ZrO_2组成时报道在600—1500℃间退火时晶格电阻率增加(图11-26)。在1100℃退火时增加最大。透射电子显微镜表明在晶粒内有一种复杂的亚结构(图11-27)。亚结构中四方相变体对于溶质和单斜相区有大的钇浓度梯度。X 射线能量散射分析清楚地指出溶质的分离。1100℃退火的样品亚结构程度最大。

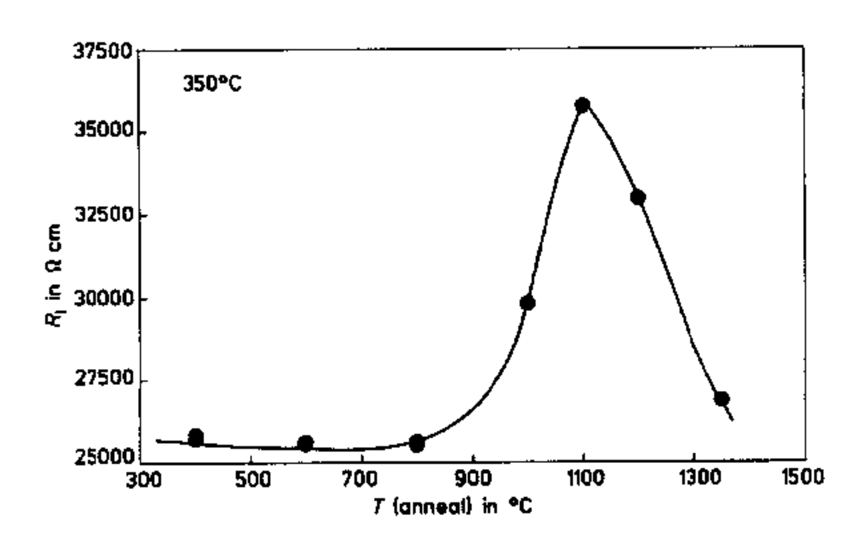


图11-26　3mol%Y_2O_3-ZrO_2的晶格电阻率和退火温度的关系。在每个温度的退火时间为50h

·p. 612·

CaO 和 MgO-PSZ 都有良好的热机械性能。这些陶瓷在立方相区烧结，然后在1100—1400℃热处理粗化四方氧化锆粒子以达到所希望的热机械性质。但是，退火使电性质严重退化。图11-28表示3.4wt%MgO-ZrO_2在不很高的1000℃退火110小时在退火前(a)和退火后(b)的显微结构。由于 PSZ 分解[在图11-28(b)中清楚可见白色区]，使 m-ZrO_2(特别在

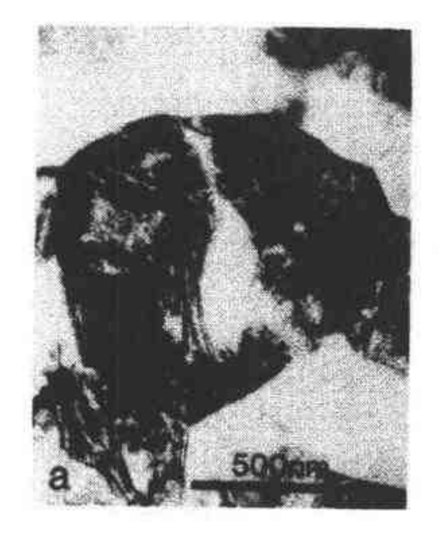




图11-27 在1000℃退火50h的3mol%Y_2O_3-ZrO_2样品晶粒内显示亚结构的透射电子显微照片。(a)明场图像(中心白色区— 单斜氧化锆沉淀);(b)暗场图像(显微照片获 R. H. J. Hannink 准许)

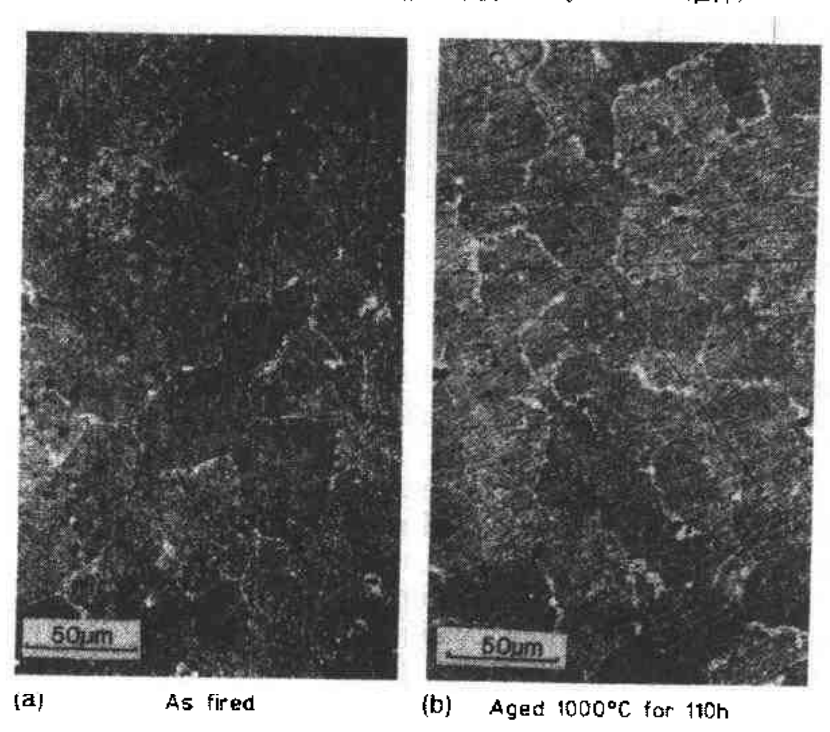


图11-28 3.4wt%MgO-PSZ 的光学显微照片 (a)已烧结的;(b)在1000℃老化110小时后(显微照片获 J. Drennan 准许)

晶界)少许增加,引起晶格(较少)和晶界(较多)电阻率(图11-29)大大增加。

·p. 613·

已有许多文章论述偏析杂质在调整陶瓷超离子导体晶界和总电阻率中所起的作用(Badwal,1990;Badwal和 Drennan,1990;Buechele和 De Jonghe,1979;Gerhardt 等,1986;Hsieh 和 De Jonghe,1978;Kleitz 等,1981;Rajendran 等,1987;Tanaka 等,1987;Wang 和

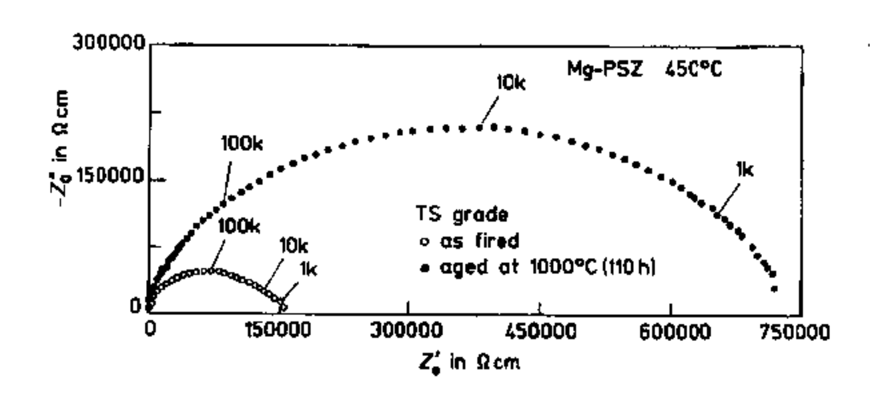


图11-29　3.4wt%MgO-PSZ在450℃时的阻抗谱。

○——已烧结的；●——在1000℃老化110h后

Nowick，1980)。杂质常作为烧结助剂添加以获得较高的陶瓷密度和/或降低烧结温度。杂质可以存在于原料中或在粉末处理和陶瓷制备过程中混入。在烧结和/或后处理时，这些杂质生成无定形相或玻璃相偏析在外表面和陶瓷内三晶粒交叉点和晶界处。这些相的生成机理是复杂的，在晶间存在一薄层时就很难测定其确切组成。只有当它们大量存在于诸如三相点和陶瓷外表面时，才能进行定量分析(Badwal等，1988，1991)。玻璃相有可能改变晶相组成特别在近界面区的组成。在氧离子导电固体电解质中，硅是最常检测到的杂质，它和一个或较多个晶相组分一起偏析。图11-30表示ZrO_2-Y_2O_3陶瓷三晶粒交叉点的X射线能量散射谱。它清楚地表明Si和增多的Y偏析一起存在。偏析相的物理和化学性质和它们在陶瓷中的位置决定了对晶界电阻率的贡献。一般杂质相的离子电导率低，晶粒润湿性好的杂质似乎更能阻塞各种载流子。

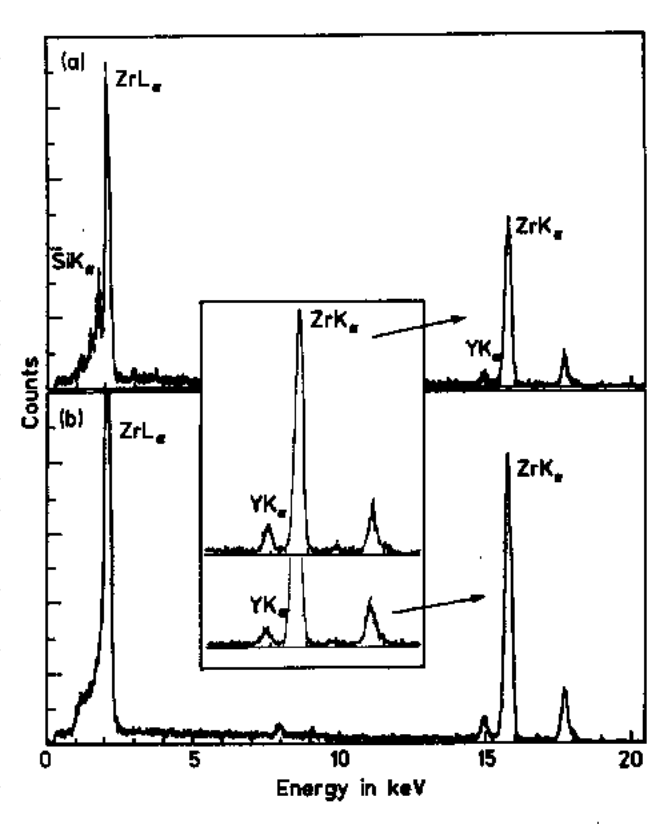


图11-30　X射线能量散射谱。(a)三相点；(b)在Y_2O_3-ZrO_2陶瓷中的一个毗连晶粒，表示三晶粒交叉点硅偏析和增多的钇偏析(获J. Drennan准许)

·p. 614·

Badwal等(1991)讨论了文献中提出的氧离子导电固体电解质中离子通过晶界迁移机理的各种模型。这些模型或是以围绕每个简单晶粒或晶粒聚集体的连续晶界层为基础，或是基于一个不连续的晶界层。透射电子显微镜工作已提供连续和不连续晶界层的证据

(Badwal 等，1911；Gerhardt 等，1986；McCartney，1987；Rühle et al.，1984；Tanaka 等，1987)。图11-31(a)表示含有大量杂质的陶瓷中的一个较连续晶界相，其阻抗谱示于图11-32(a)。图11-31(b)是高分辨透射电子显微照片，表示晶粒与晶粒直接接触，在晶界不存在的晶界相。显微照片取自高纯度(SiO_2含量为20×10^{-6})3mol%Y_2O_3四方ZrO_2陶瓷，其阻抗谱示于图11-32(b)。如所期望的那样，在有较连续晶界层的陶瓷中，晶界电阻率高很多。虽然可能在清洁的晶界或连续的晶界层有两种极端，但没有简单的模型或是基于连续晶界层或是基于部分覆盖的晶界层，或是在没有杂质时基于本征效应(例如来自晶格不规则引起的空间电荷层，晶粒间不完全接触，微裂纹)能单独描述所有陶瓷的晶界行为。晶界电阻率的大小随陶瓷中杂质含量和类型、晶界密度和表面积及晶界相的性质和位置而大大改变。另外，晶界杂质相的性质和位置能随陶瓷制备条件而改变，例如，烧结温度，加热和冷却速率，烧结后期热处理和陶瓷在高温下的机械负荷(Badwal 和 Drennan，1989；Badwal，1990；Badwal 等，1990b；Badwal 和 Drennan，1990)。在烧结后期热处理时晶界相移至外表面也影响晶界电阻率(Hughes 和 Badwal。1990)。

·p. 615·

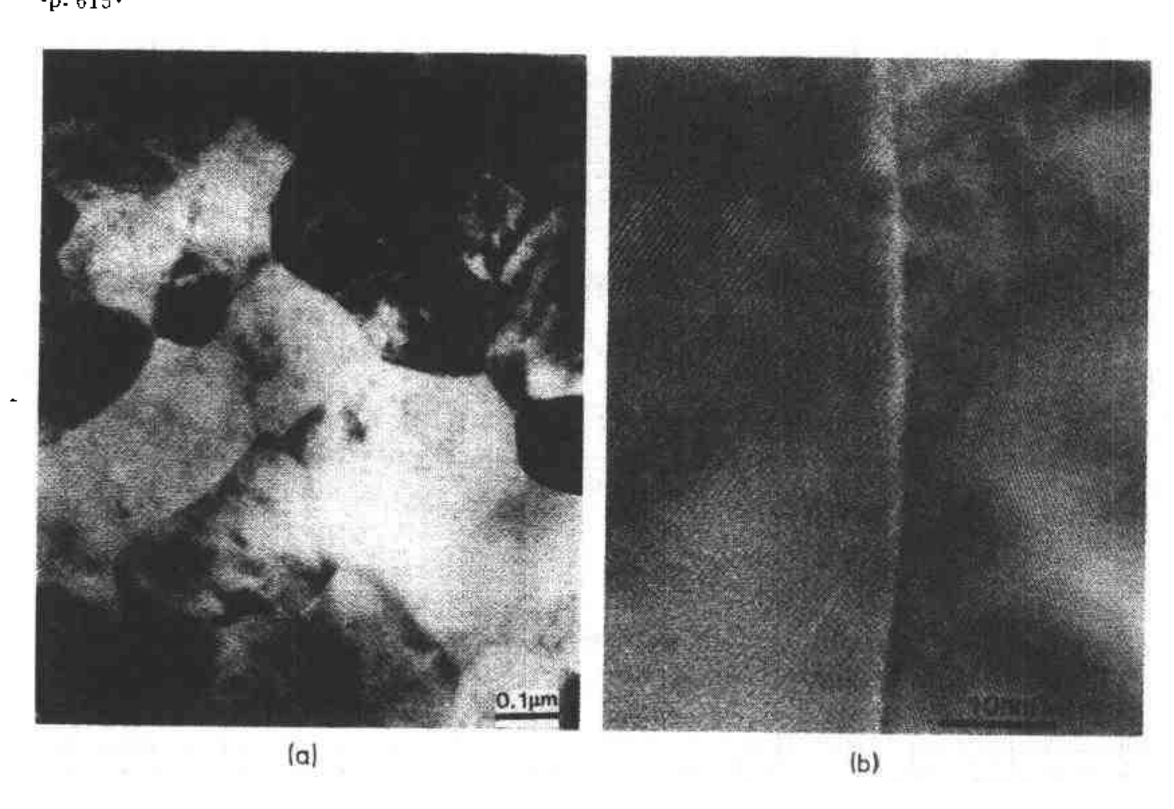


图11-31 3mol%Y_2O_3-ZrO_2陶瓷的透射电子显微照片；(a)较连续晶界相；(b)光洁晶界(显微照片获 J. Drennan 和 R. H. J. Hannink 准许)

·p. 616·

一般说来，高玻璃杂质含量的材料有高的晶界电阻率，测量的晶界电阻率(宏观值，未估及晶界层的整体尺寸)通常随晶粒尺寸或烧结温度的增加而减小(图11-33)。如图11-34对3mol%Y_2O_3-ZrO_2组成所示，在晶界电阻率与烧结温度关系的曲线上常出现一个弯曲(Badwal 和 Drennan，1987)或开始一个增加(Badwal，1990)。这种行为归于晶界相的动力

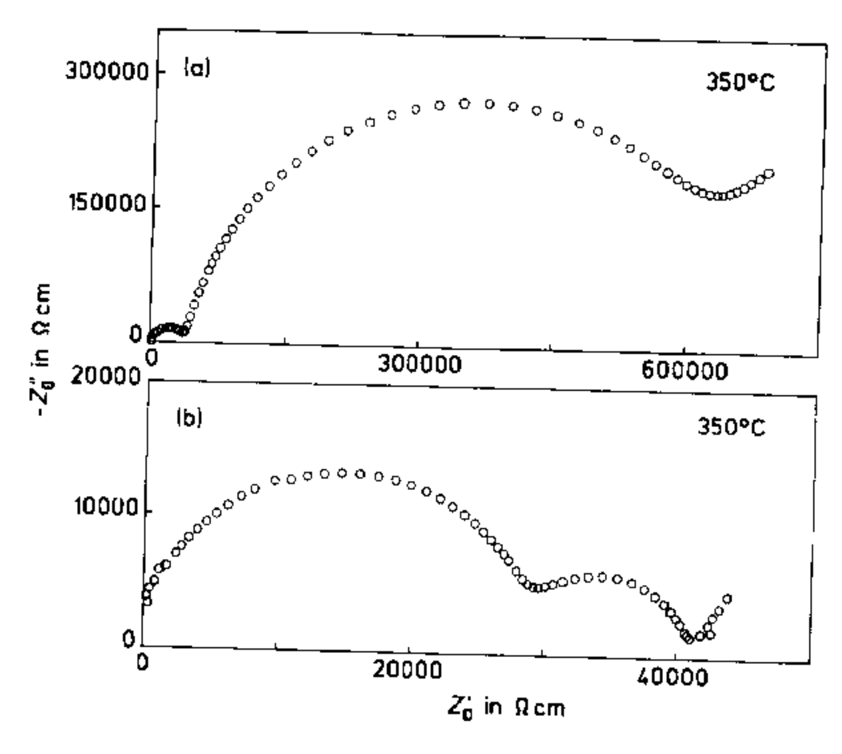


图11-32 图11 31中的样品在350℃时的阻抗谱。
(a)较连续的晶界相;(b)相对光洁的晶界

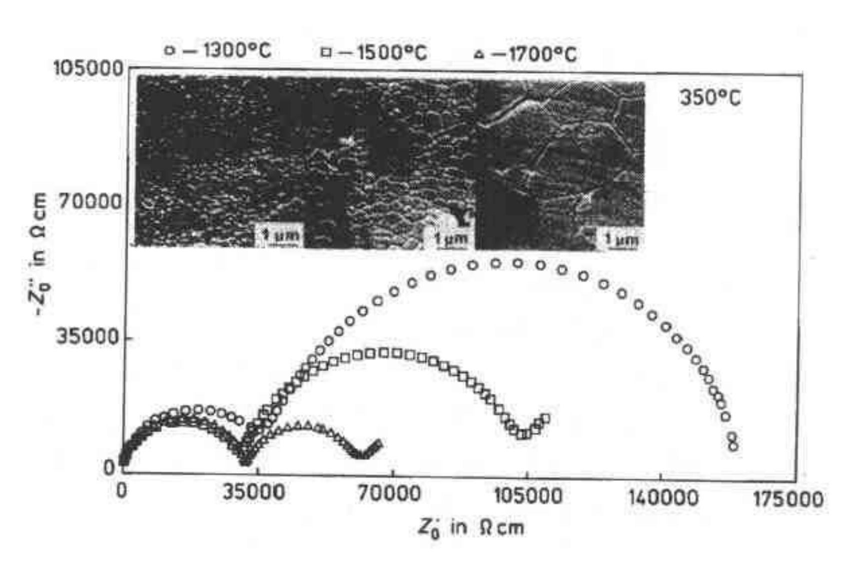


图11-33 增加烧结温度(和晶粒生长)对3mol%
Y_2O_3-ZrO_2陶瓷在350℃时晶界电阻率的影响

学性能。在峰值或弯曲温度时,不同温度烧结样品断裂表面的透射电子显微镜、X射线光电子光谱表明晶界相有最大的铺展(润湿)(Hughes 和 Sexton,1989;Badwal 等,1988)。在此温度以上,晶界相再定位在外表面和三晶粒交叉点(Badwal 和 Drennan,1990;Hughes 和 Badwal,1990)。

·p. 617·

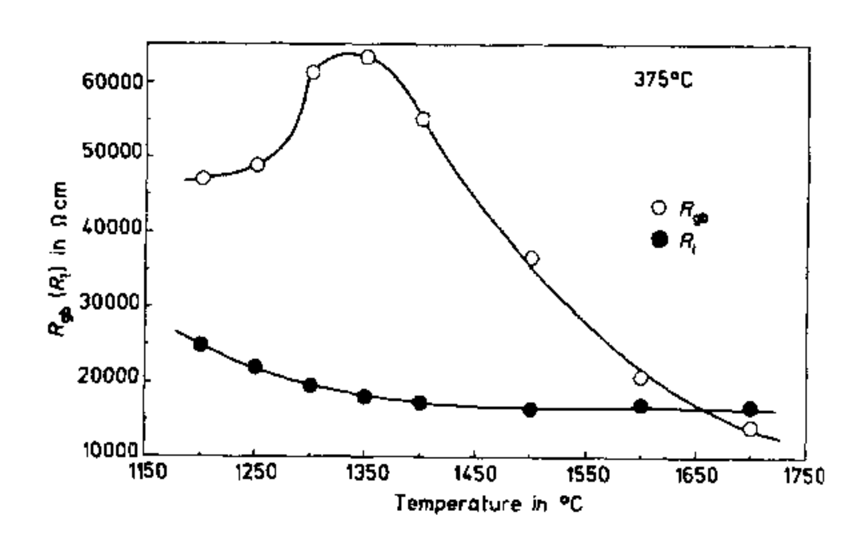


图11-34　在375℃时晶界(○)和晶格(●)电阻率随烧结温度的变化

添加氧化硅基杂质和材料如 Li_2O 和 SrO 使晶界电阻率增加(Badwal,1990),但已报道添加氧化铝是有益的。事实上,Rajendran 等(1987)添加10wt%氧化铝至2.5mol% Y_2O_3-ZrO_2中晶界电阻率减小6倍。这些材料的透射电子显微镜(晶界相积聚在氧化铝晶粒附近)和 Drennan 与 Butler(1984)及 Hughes 与 Rajendran(1989)的工作暗示氧化铝和晶界相发生反应,并有效地将它从传导路程中移去。

为了理解晶界偏析的复杂性,必须把系统的研究包括阻抗谱、分析电子显微镜技术和表面分析(Auger,XPS)技术与控制陶瓷制备条件结合起来。

11.6　陶瓷超离子导体器件

11.6.1　传感器

超离子导体传感器适用于污染和安全的监控、工业过程的控制和自动化以及节约能源已有好几年。它们的使用使燃料消耗和散发到大气中的有毒气体大大减少。已发展许多不同类型的传感器,其中有些已作商用(Aucouturier 等,1986;Badwal 等,1987;Kleitz 等,1990;Moseley 和 Tofield,1987;Seiyama 等,1983;Williams 和 McGeehin,1984)。较常用的电压测量型传感器由一种不可渗透的电解质膜和两个平衡气相中电活性物质和固体电解质中导电离子的电极所组成(图11-35)。两电极分隔间是彼此密封的。各电极/电解质界面电活性物质的浓度差建立 EMF 信号并用方程(11-13)得出,其中 $t_i^{av}=1$。用参考气体/电极固定电池一边的浓度。对于氧离子导电固体电解质电池,用惰性电极和空气或有确定热力学位的密封金属/金属氧化物复合物来固定电池一边的氧浓度。

·p.618·

已发展完全或部分稳定氧化锆电压测量型传感器在一个宽的温度(300－1600℃)和氧分压($1-10^{-25}$atm)区的很多应用。主要应用范围是熔融金属中氧的监测,在汽车排气中空气/燃料比无线电控制,在热处理炉中气氛监测和控制及锅炉中燃烧控制。

氧传感器普遍用在近化学计量空气/燃料比的三元催化转化器实际有效运转的汽车

排气(McGeehin,1981)。三元催化转化器用来减少NO_x,CO和碳氢化合物的有害排放(Young,1983)。传感器用于这种工作是相对简单的。把氧传感器置于排气歧管中用作监控富燃或贫燃环境的开关。由于氧分压变化大,电压测量型传感器的EMF信号在近化学计量空气/燃料比时有几百mV的变化(图11-36),并被用在可控回路反馈传输模以控制空气/燃料比。虽然快响应时间(典型地在100ms附近)是先决条件,但传感器输出不需要高精度。

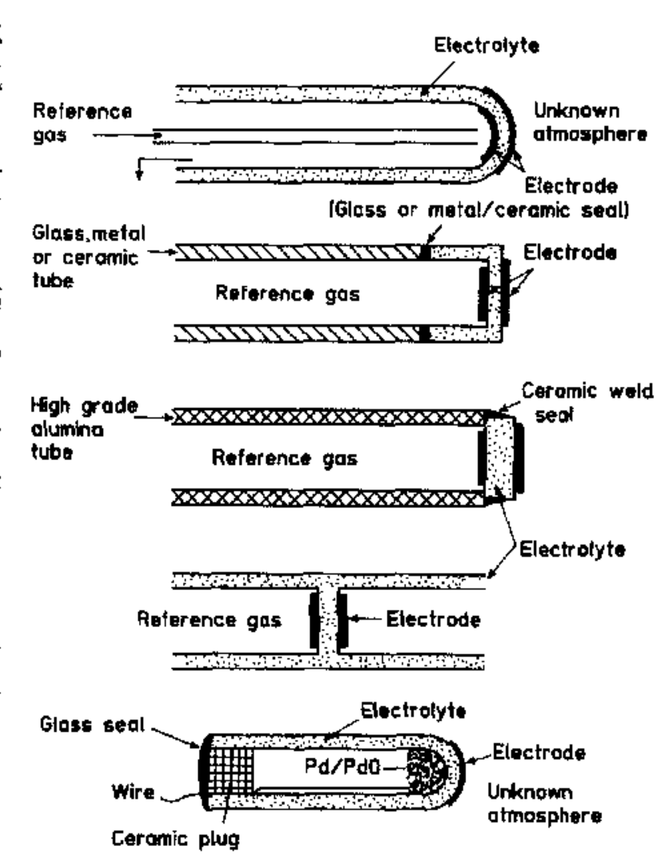


图11-35 电压测量型传感器各种设计示意图

发动机贫燃运行时能较节省燃料和达到低排放水平。但是这种操作需要精确控制空气/燃料比(Takeuchi,1986)。遗憾的是在贫燃区电压测量型传感器输出信号是小的,并且由于EMF信号和氧分压之间的对数关系而随氧浓度变化不大。而且,因为很难在电极/电解质界面建立平衡和在排气时来自碳氢化合物的干扰,电压测量型传感器特别在电池工作温度低于500－600℃时是不精确的。已普遍发展许多用氧泵原理工作的传感器用于汽车发动机的贫燃运转,并由Kleitz等(1990),Maskell(1987),Takeuchi(1986)及Williams和McGeehin(1984)详细讨论。这样的传感器由一个带扩散隔膜或扩散腔在阳极边的简单氧化锆电池所组成,或两个氧化锆电池背对背连接并用一个分离器保持固定距离和可有可无一扩散毛细管使固定体积和未知气氛相连(图11-37)。在阳极氧分压十分低的操作方式中,氧从腔内电化学抽出直到电压迅速升高。电压测量型操作时,电压信号用相同的电池(单电池)或用第二个电池(在两电池装配中)测量。然后电流反转,从腔内外达到相同氧分压

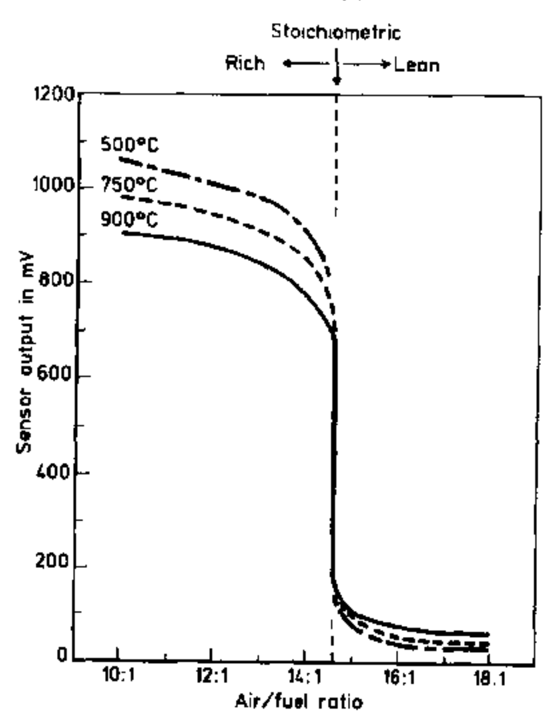


图11-36 电压测量型氧传感器的输出随空气/燃料比的变化(McGeehin,1981)

时所需电荷，用法拉第(Faraday)定律就能测定未知气体的氧分压。这样的时间测量装置是精确和简单的。在另一种操作方式中，当氧以预定速率抽出时，建立一个扩散垒，然后电流和扩散流量成正比例(Kleitz 等，1990；Maskell，1987)。电流测量型传感器的主要优点是在应用一个外偏压时，电流和氧分压之间为线性关系(Takeuchi，1986)。

•p. 619•

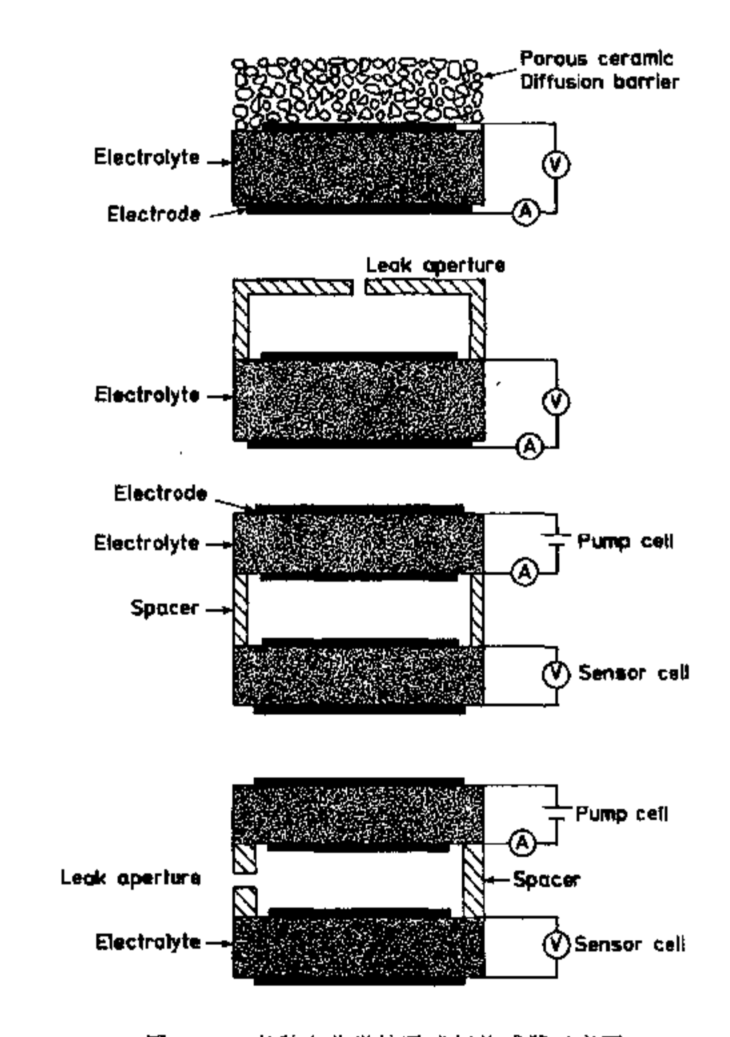


图11-37　各种电化学抽吸式氧传感器示意图

在金属制造中，各种氧化还原过程中温度和氧分压的精确控制对最后精炼产品的质量很重要。溶解的氧或以氧化物形式存在的氧在决定金属性质时起了相当大的作用。为此，用传感器来监测排气中及熔融金属中的氧。用在熔融金属中的传感器直接浸入熔体中，因而要由高抗热震材料如部分稳定氧化锆所组成。在发展熔钢(工作温度1600℃左右)用传感器方面已取得相当大进展，并有几种已可商用(Goto 和 Nagata，1988)。但是，这些传感器只有1－5min 的寿命，是消耗品。企图改进传感器设计以改善寿命(Worrell 和 Liu，1986)。许多作者描述了氧传感器在熔融金属中的应用(Deo 和 Tare，1971；Etsell 和 Flengas，1972；Foroulis 和 Smeltzer，1975；Goto 和 Nagata，1988；Jagannathan 等，1980；Jankel，1981)。

•p. 620•

其它已发展的采用 O^{2-} 导电固体电解质的氧传感器包括微型探针，它本质上是一种用密封 Pd/PdO 参考电极的电压测量型传感器(Vitter 等，1983)和以 Pd 的腐蚀性质为基础的一种传感器(de Bruin 和 Badwal，1980；de Bruin 等，1982)。后面作者已表明在电极/电解质界面生成 PdO，与温度和氧分压有关，伴随着电极电阻数量级的增加。因此，监测阻抗(在低频)与温度的关系或在温度不变时用 DC 电压斜线上升能检测 PdO 的有无和与氧分压的关系。

·p. 621·

已讨论监测气体和熔融系统的许多其它传感器(Aucouturier 等，1986；Seiyama 等，1983)。例如，已建议 H^+，NH_4^+ 和 H_3O^+ 导电固体电解质传感器监测气体中的氢浓度。已用钠 Beta-氧化铝来测定钠基合金和硅酸盐熔体中的钠活度。用 Ag 取代的 Beta-氧化铝来测定银合金中的 Ag 活度(Barker 等，1983)。也已考虑金属取代的 Beta-氧化铝在金属硫化物中监测硫活度。

11.6.2 电化学反应器

在电化学反应器方面的兴趣起源于能用固体电解质电池来控制有机或无机化合物的部分氧化或还原而生产工业上重要化学制品的事实。至今大多数研究集中在氧离子或质子导体。已用氧离子导体固体电解质电池把乙基苯转变为苯乙烯，把丙烯转变为氧化丙烯，把丁烷转变为丁二烯，把乙烯转变为氧化乙烯，把二氧化硫转变为三氧化硫、把氨转变为含氮的氧化物及其分解，生产氰化氢和研究许多氧化还原反应(Di Cosimo 等，1986；Gellings 等，1988；Kiratzis 和 Stoukides，1987；Lintz 和 Vayenas，1989；Michaels 和 Vayenas，1984；Stoukides，1988)。质子导体也能用在氢化和脱氢反应的非均一催化。Iwahara(1988)讨论了高温 $SrCeO_3$ 基质子导体对脱氢反应的应用，例如乙烷转为乙烯。

·p. 622·

取在图11-38的一个氧离子导电固体电解质为例说明电化学反应的原理。电池一边(阳极)暴露在空气或氧气中，另一边是反应混和物或被氧化的化学制品。在电池阴极边氧的活度能用一个 DC 偏压或通过一个负荷短路电池而大大增加。选择合适的催化电极或

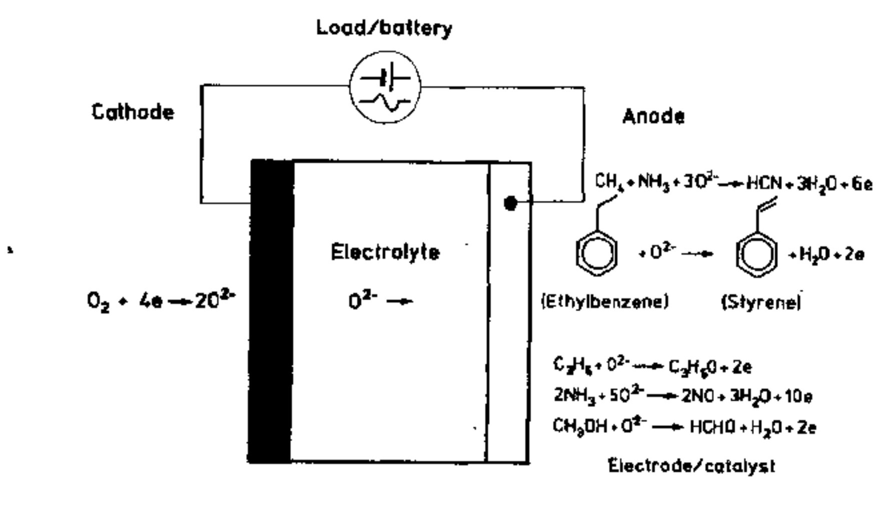


图11-38 氧离子导电固体电解质电化学反应器的工作原理

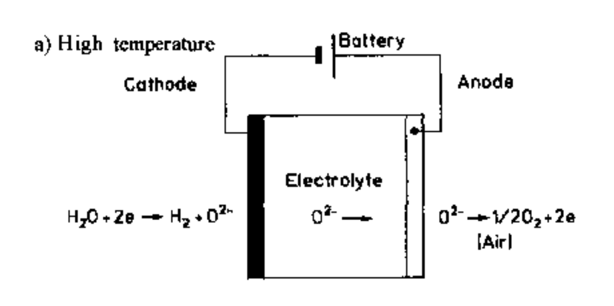
电极/催化剂混合物和仔细控制通过固体电解质的离子移动能选择部分氧化/还原反应和增加反应速率。事实上，电极材料催化速率相当大的增加看来发生在所用电位下。这些速率完全超出用氧离子迁移速率能解释范围。Gellings 等(1988)和 Vayenas 等(1989)报道和讨论了这种现象。

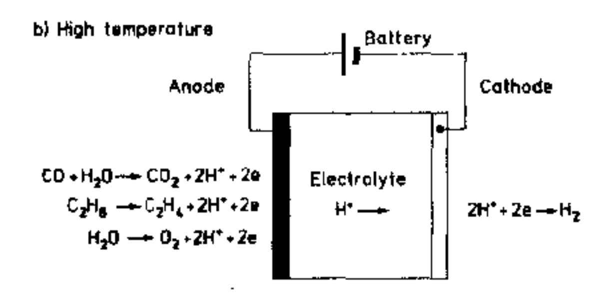
原则上，许多电池用电化学反应器/燃料电池相结合的模式能制造化学制品和发电，虽然这样的系统在商用前还需要做相当多的工作。

11.6.3 电化学泵

由于固体电解质对传导离子的选择性也能用作气体分离。例如，在氧化锆基电解质中只有氧离子能迁移。因此，当一个电场通过电池时，在阴极能产生纯氧。这样的装置有双功能作用，能电化学地把氧注入或抽出固定的或动态的系统。其主要应用是控制气氛热处理炉和制备标定气体。如果电池能做到经济地、低能消耗地生产大量的氧，它们也可在食品包装工业或医学界找到应用。用质子导电固体电解质，能从电池一边的气体如乙烷或蒸汽和一氧化碳的混合物中提取在另一边生成的氢(Iwahara，1988)。

11.6.4 氢生产





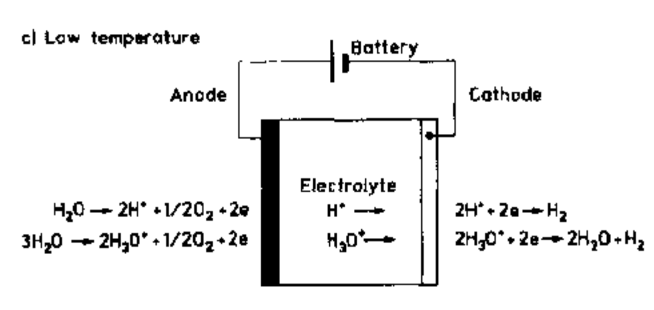


图11-39　三种不同类型固体电解质蒸汽电解电池的工作原理

氢是商业上相当重要的一种气体。它是一种清洁的未来燃料，但没有一种经济价廉的方法可大量生产氢。在燃料电池中燃烧的氢不产生温室气体或污染例如 SO_x 或 NO_x。考虑到这点，建议用 O^{2-}，H^+ 和 H_3O^+基高温固体电解质电池电解蒸汽(Doenitz 和 Schmidberger，1982；Iwahara，1988；Nicholson，1988)。Bockris(1975)已表明，因为水离解反应时吸热，如果电池吸收外来热(例如、太阳热或核能工厂废热)，则能高效地完成高温蒸汽电解。在1000℃时，供电池加热的外来能约为离介水所需能量的46%。三种不同类型氢生产电池的工作原理示于图11-39。

·p. 623·

在采用氧离子导电固体电解质工作在800－1000℃的第一个电池中，蒸汽在阳极转变为氢和 O^{2-}。纯氧在阴极产生，而氢和过剩蒸汽来自阳极分隔室。某些作者讨论了高温蒸汽电解的概念、设计、优点和局

限性(Doenitz 和 Schmidberger,1982;Isaacs,1981;Spacil 和 Tedmon,1969)。Iwahara(1988)已考虑用 $SrCeO_3$或 $BaCeO_3$基材料的第二种生产氢的电池。蒸汽在阴极转变为质子和氧,纯氢在阳极产生。这些电池工作在800℃附近。Nicholson(1988)及 Munshi 和 Nicholson(1990)讨论了 H_3O^+和 $NH_4{}^+$beta-氧化铝电解质蒸汽电解电池(工作温度在200℃附近)。H_3O^+beta-氧化铝的离子电导率大大低于 NH_4^+beta-氧化铝,但后者仅稳定到200℃。这些电池大多数是实验性质的,在认真考虑用它们生产氢之前要解决一些实际问题。

如果实用地发展,这类电池不仅对氢生产也对负荷平衡有吸引力。过了负荷高峰时能用过剩的电力来生产氢。在负荷高峰时,它们能以燃料电池的方式(看下面)把氢转换为电力。

11.6.5 燃料电池

燃料电池是一种把燃料氧化反应的化学能高效地转化为电力的电化学电池。燃料电池的效率不受卡诺(Carnot)循环的限制,高温(固体氧化物和熔融碳酸盐)燃料电池没有废热回收时的燃料/电力效率可达60%。通过废热回收,燃料总转变效率能进一步提高到约80%。燃料电池是一种低污染技术。可以期望从燃料电池排放的 SO_x 和 NO_x 至少比与之竞争的传统火力发电低一个数量级。也由于燃料电池固有的高效率,每单位能量产生的二氧化碳量是低的。燃料电池可能在不久的将来和传统的发电技术相竞争,目前正发展几种不同类型的燃料电池作分散的(在负荷中心)和中心站发电(Lovering,1989)。

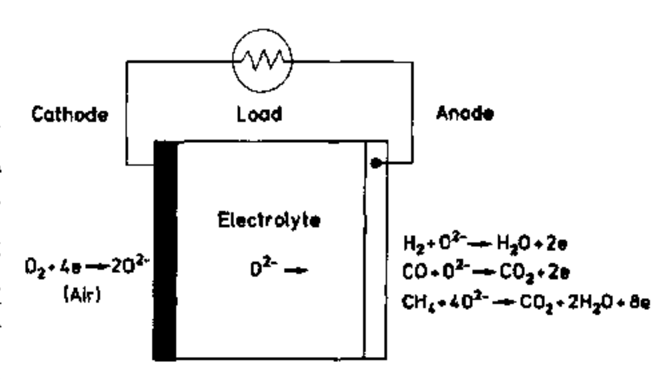


图11-40 固体氧化物燃料电池的工作原理

·p. 624·

第三代(固体氧化物或陶瓷)燃料电池由 Westinghouse Electric Corporation 开辟,并采用氧离子导电固体电解质 Y_2O_3-ZrO_2。电池的工作原理示于图11-40。燃料环境(低氧分压)在一边和空气(氧化剂)在另一边建立起通过电解质膜的开路电压(E_{ocv}),并能从电池工作温度下燃料燃烧反应的自由能(ΔG)和燃料电池两边的氧分压之差进行计算:

$$E_{ocv} = -\Delta G/(4F)$$
$$= RT/(4F)\ln(p_{O'_2}/p_{O''_2}) \quad (11\text{-}20)$$

当电池通过一个外负荷短路时,在阳极的氧还原为氧离子,它们在电压梯度下通过电解质迁移,并在阴极和燃料反应。燃料/电力效率($\varphi_{F,E}$)是约60%,在电池工作温度是:

$$\varphi_{F,E} = (\Delta G/\Delta H)(E/E_{ocv}) = -4EF/\Delta H \quad (11\text{-}21)$$

和

$$E = E_{ocv} - IR - V' \quad (11\text{-}22)$$

式中,IR 是电池内电阻电压损耗,V' 是在两电极/电解质界面的过电压损耗。

固体氧化物燃料电池(SOFC)工作在1000℃,副产品之一是高质量的热,能恢复成电力(联合循环)或用于空间加热或用在工业生产中。因此,通过废热回收的固体氧化物燃料

电池的总效率能接近于75%－80%。SOFC中所用的燃料适应性很强，并能用许多种气体燃料进行工作。因为它工作温度高，直接和间接就地再生天然气是可能的。由于许多国家有广泛的气体分布网，天然气直接氧化对负荷中心热和电一起产生特别有吸引力。但是，为此需要发展合适的催化电极以避免碳沉淀。

·p. 625·

Westinghouse已试验3－5kW管状设计SOFC原型，在不久的将来显然可能建设25－100kW的原型单元(Dollard，1989)。这些燃料电池用Y_2O_3稳定的ZrO_2作电解质，Ni/ZrO_2金属陶瓷作阳极，Sr掺杂的$LaMnO_3$作阴极及掺杂$LaCrO_3$作连接材料。这种管状设计的功率密度低，制造费用稍高。为此可提供高功率密度($>1MW/m^3$)和低制造费用的片状和单体电池设计目前正研究中。但是，SOFC的高工作温度对材料要求酷刻，需要努力研究和发展(Singhal，1989；SOFC-Nagoya，1989)。

在文献中提到的另一类陶瓷燃料电池是用钙钛矿材料例如以前讨论的$SrCeO_3$，$BaCeO_3$(Iwahara，1988，1989)，但是仅在纯氢的条件下才发展这些材料的质子电导，并比ZrO_2-Y_2O_3电解质中的氧离子电导率低一个数量级，而且这些材料不易制备。这类燃料电池没有大的进展。

11.6.6 电池

目前，在美国、日本和欧洲，许多陶瓷超离子导体固态高能密度蓄电池正在负荷平衡和车辆牵引用方面发展(Fisher，1989；Kennedy，1977；Linden，1984；Scholtens和Van Gool，1978)。大约23年前，Weber和Kummer(1967)第一个提出用钠beta-氧化铝电解质的钠/硫电池。阳极(钠)和阴极(硫)都处于熔融态。分隔两电极的beta-氧化铝制成或是平板状或是一端封闭的管状。在放电时，例如在beta-氧化铝管中的熔钠在阳极转变为Na^+。钠离子通过电解质迁移，并和外面不锈钢容器中的硫反应。总电池反应是

$$2Na + xS = Na_2S_x \tag{11-23}$$

理论能量密度为760Wh/kg。放电通过许多中间步骤，但停止在Na_2S_3以避免多硫化物固化。为保持电极和生成的反应产品在放电时处于熔融态，电池必须工作在285℃以上。通常工作温度在300－350℃间。虽然已制造出容量直至400kW·h的原型(Takahashi，1988)，但电池仍长期退化，主要和电解质稳定性及电池结构材料的腐蚀有关(Ansell，1986)。也是因为用在这种电池系统中的两个电极材料的反应性质，所以需要特殊的制造和处理。

·p. 626·

进一步发展是所谓的“Zebra”电池(Coetzer，1986)。这种电池用两种Na^+导体，在阴极分隔室的$NaAlCl_4$和在阳极与阴极分隔室间作为隔板的Na^+ beta-氧化铝电解质。使用$NaAlCl_4$使电池可在低得多的温度(250－260℃)下工作。$FeCl_2$、熔融$NaAlCl_4$电解质和金属铁电流收集器代替了钠/硫电池的熔硫阴极。为了控制电池过充电而添加少量氯化镍。电池的开路电压(对Fe是2.35V，对Ni是2.59V)稍高于Na/S电池(2.08V)。理论能量密度是700Wh/kg左右。电池在放电态装配[NaCl和金属Fe(Ni)在阴极分隔室]。在充电循环时，电解质产生钠电极($2NaCl + Fe —— FeCl_2 + 2Na$)。在Zebra电池中，许多和钠/硫电池有关的化学腐蚀、操作上和制造上的问题大大减少。这种电池的完美化有可能代替钠/

硫电池。

11.6.7 其它应用

除了上面讨论的应用外，超离子导体试图在其它几种器件，例如，定时器，电容器，库仑计，炉子加热元件和热电变换器中应用。选择合适的电极能改变电极/电解质界面的充电特性，因而改变电容。这种有高电容的器件能用作暂时贮能。它们的主要缺点是分解电压低。提议可逆电极/电解质可逆的电极-阻塞电极型电池作为定时器。使用一个恒电流时，材料从电池右边迁至左边。一旦可逆电极被耗尽，电流不再流动则电压急剧上升。控制恒电流值和电池右手边可逆电极的数量，能做成持续几个月的定时器。除了用法拉第(Faraday)定律测定通过电池迁移材料数量决定通过的电荷外，库仑计可和定时器用相似的方式工作。用氧化锆基固体电解质作为加热元件的炉子能在氧化环境中工作至2000℃，现已商用。用 Na^+Beta-氧化铝电解质的碱金属热电变换器或钠热机正在发展(Prasad 等，1983；Takahashi，1988)，它是直接的热电转换(效率20%－25%左右)。热电变换器是一种钠浓差电池，从电解质每一边不同钠蒸汽压产生的热而得到电力。

11.7 致　谢

作者对 K. Foger 博士和 M. J. Bannister 博士对本手稿的评论表示感谢。

11.8 参考文献

Abelard, P., Baumard, J. F. (1982), *Physical Rev. B 26*, 1005–1017.

Adham, K. El., Hammou, A. (1983), in: *Progress in Solid Electrolytes:* Wheat, T. A., Ahmad, A., Kuriakose, A. K. (Eds.). Ottawa: Energy Mines and Resources, ERP/MSL 83-94 (TR), pp. 313–345.

Alcock, C. B. (1968), in: *Electromotive Force Measurements in High Temperature Systems*. London: The Institute of Mining and Metallurgy.

Allpress, J. G., Rossell, H. J. (1975), *J. Solid State Chem. 15*, 68–78.

Ansell, R. O. (1986), *J. Mater. Sci. 21*, 365–379.

Archer, W. I., Armstrong, R. D. (1980), *Electrochemistry 7*, 157–202.

Aucouturier, J.-L., Cauhapé, J.-S., Destriau, M., Hagenmuller, P., Lucat, C., Ménil, F., Portier, J., Salardenne, J. (1986) (Eds.), in: *Proc. 2nd International Meeting on Chemical Sensors*, Bordeaux, July 7–10.

Badwal, S. P. S. (1983), *J. Mater. Sci. 18*, 3230–3242.

Badwal, S. P. S. (1984), *J. Mater. Sci. 19*, 1767–1776.

Badwal, S. P. S. (1987), *J. Mater. Sci. 22*, 4125–4132.

Badwal, S. P. S. (1988), *Proc. Solid State Ionic Devices, July 18–23:* Chowdari, B. V. R., Radhakrishna, S. (Eds.). Singapore: World Scientific, pp. 165–189.

Badwal, S. P. S., (1990), *Appl. Phys. A 50*, 449–462.

Badwal, S. P. S., Ciacchi, F. T. (1990), *Key Engineering Materials 48–50*, 235–240.

Badwal, S. P. S., Drennan, J. (1987), *J. Mater. Sci. 22*, 3231–3239.

Badwal, S. P. S., Drennan, J. (1989), *J. Mater. Sci. 24*, 88–96.

Badwal, S. P. S., Drennan, J. (1990), *Solid State Ionics 40/41*, 869–873.

Badwal, S. P. S., Swain, M. V. (1985), *J. Mater. Sci. Lett. 4*, 487–489.

Badwal, S. P. S., Bannister, M. J., Garrett, W. G. (1987), *J. Phys. E: Sci. Instrum. 20*, 531–540.

Badwal, S. P. S., Drennan, J., Hughes, A. E., Sexton, B. A. (1988), *Mater. Sci. Forum 34–36*, 195–199.

Badwal, S. P. S., Ciacchi, F. T., Hannink, R. H. J. (1990a), *Solid State Ionics 40/41*, 882–885.

Badwal, S. P. S., Drennan, J., Hughes, A. E. (1991), in: *The Science of Ceramic Interfaces:* Nowotny, J. (Ed.). Amsterdam, New York: Elsevier Science Publishing, pp. 227–285.

Badwal, S. P. S., Ciacchi, F. T., Swain, M. V., Zelizko, V. (1990b), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 2505–2507.

Bannister, M. J. (1984), *J. Chem. Thermodynamics 16*, 787–792.

Bannister, M. J., Skilton, P. F. (1983), *J. Mater. Sci. Lett. 2*, 561–564.

Barker, W. W., Browner, R., Lincoln, F. J. (1983), in: *Proc. Australas. Inst. Metall*, No. 288, pp. 47–50.

Bates, J., Farrington, G. C. (1981) (Eds.), in: *Fast Ionic Transport in Solids*. Amsterdam: North Holland.

Bauerle, J. E. (1966), *J. Chem. Phys. 45*, 4162–4166.

Baukal, W. (1969), *Electrochimica Acta 14*, 1071–1080.

Baumard, J. F., Abelard, P. (1984), *Advances in Ceramics 12:* Claussen, N., Rühle, M., Heuer, A. H. (Eds.). Columbus: The Am. Ceram. Soc., p. 555–571.

Besson, J., Deportes, C., Roberts. G. (1966), *C. R. Acad. Sci. Paris. Ser. 262*, 527–530.

Bevan, D. J. M., Kordis, J., (1964), *J. Inorg. Nucl. Chem. 26*, 1509–1523.

Bevan, D. J. M., Barker, W. W., Martin, R. L. (1965a), *Proc. 4th Conf. Rare Earth Research, Phoenix, Arizona:* Eyring, L. (Ed.). New York: Gordon and Beech, pp. 441–459.

Bevan, D. J. M., Barker, W. W., Park, T. C. (1965b), *Proc. 4th Conf. Rare Earth Research, Phoenix, Arizona:* Eyring, L. (Ed.). New York: Gordon and Beech, pp. 460–468.

Blumenthal, R. N., Hofmaier, R. L. (1974), *J. Electrochem. Soc. 121*, 126–131.

Blumenthal, R. N., Brugner, F. S., Garnier, J. E. (1973), *J. Electrochem. Soc. 120*, 1230–1237.

Bockris, J. O'M. (1975), *Energy Conversion 14*, 81–85.

Böttcher, C. J. F., Bordewijk, P. (1978), in: *Theory of Electric Polarization*, Vol. II. Amsterdam: Elsevier.

Bottelberghs, P. H. (1978). in: *Solid Electrolytes, General Principles. Characterisation, Materials, Applications:* Hagenmuller, P., van Gool, W. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 145–172.

Boyce, J. B., De Jonghe, L. C., Huggins, R. A. (1986), in: *Solid State Ionics – 85 Confr. Proc.* Amsterdam: North Holland.

Buechele, A. C., De Jonghe, L. C. (1979), *Am. Ceram. Bull. 58*, 861–864.

Bugden, W. G., Duncan, J. H. (1977), *Sci. Ceramics 9*, 348–355.

Burggraaf, A. J., van Dijk, T., Verkerk, M. J. (1981), *Solid State Ionics 5*, 519–522.

Cahen, H. T. (1980), Thesis, Rijksuniversiteit, Utrecht, Netherlands.

Caillet, M., Deportes, C., Robert, G., Vitter, G. (1967), *Rev. Hautes Temp. Refract. 4*, 269–271.

Canaday, J. D., Kuriakose, A. K., Wheat, T. A., Ahmad, A., Gulens, J., Hildebrandt, B. W. (1989), in: *Solid State Ionics 35*, 165–175.

Casselton, R. E. W. (1970), *Phys. Stat. Sol. (a) 2*, 571–585.

Chandra, S. (1988), in: *Proc. Solid State Ionic Devices, July 18–23, Singapore:* Chowdari, B. V. R., Radhakrishna, S. (Eds.). Singapore: World Scientific, pp. 265–287.

Chandrasekharaiah, M. S., Sreedharan, O. M., Chattopadhyay, G. (1980), in: *Solid Electrolytes and their Applications:* Subbarao, E. C. (Ed.). New York: Plenum Press, pp. 99–126.

Ciacchi, F. T. (1990), Thesis, Monash University, Clayton.

Claussen, N., Rühle, M., Heuer, A. H. (1984) (Eds.), in: *Advances in Ceramics, Vol. 12, The Sci. and Tech. of Zirconia II*. Columbus: The Am. Ceram. Soc.

Coetzer, J. (1986). *J. Power Sources 18*, 377–380.

Collongues, R., Perez y Jorba, M., Lefèvre, J. (1961), *Bull. De La Soc. Chim. De France*, 70–74.

Collongues, R., Thery, J., Boilot, J. P. (1978), in: *Solid Electrolytes, General Principles, Characterisation, Materials, Applications:* Hagenmuller, P., van Gool, W. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 253–274

Compaan, K., Haven, Y. (1956), *Trans. Faraday Soc. 52*, 786–801

Corman, G. S., Stubican, V. S. (1985), *J. Am. Ceram Soc. 68*, 174–181.

Curtis, C. E., Johnson, J. R. (1957), *J. Am. Ceram. Soc. 40*, 63–68.

Datta, R. K., Meehan, J. P. (1971), *Z. Anorg. Allg. Chem. 383*, 328–337.

De Bruin, H. J., Badwal, S. P. S. (1978), *J. Aust. Ceram. Soc. 14*, 20–28.

De Bruin, H. J., Badwal, S. P. S. (1980), *J. Solid State Chem. 34*, 133–135.

De Bruin, H. J., Badwal, S. P. S., Mart, P. (1982), in: *Austceram 82, Tenth Australian Ceramic Conf. Proc., Melbourne, August 24–27, 1982;* pp. 349–356.

Delamarre, C., Perez y Jorba, M. (1965), *Rev. Hautes Temp. Refract. 2*, 313–318.

Dell, R. M., Hooper, A. (1978), in: *Solid Electrolytes, General Principles, Characterization, Materials, Applications:* Hagenmuller, P., van Gool, W. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 291–333.

Deo, B., Tare, V. B. (1971), *J. Sci. Ind. Res. 30*, 465–472.

Dickinson, T., Whitfield, R. (1977), *Electrochimica Acta 22*, 385–389.

Di Cosimo, R., Burrington, J. D., Grasselle, R. K. (1986), *J. Catal. 102*, 234–239.

Dixon, J. M., Lagrange, L. D., Merten, U., Miller, C. F., Porter, J. T. (1963), *J. Electrochem. Soc. 110*, 276–280.

Doenitz, W., Schmidberger, R. (1982), *Int. J. Hydrogen Energy 7*, 321–330.

Dollard, W. J. (1989), in: *Proc. SOFC-Nagoya, November 13–14 Nagoya, Japan:* pp. 1–8.

Drennan, J., Butler, E. P. (1984), *Sci. Ceram. 12*, 267 272.

Dudley, G. J., Cheung, K. Y., Steele, B. C. H. (1980), *J. Solid State Chem. 32*, 259–267.

Etsell, T. H., Flengas, S. N. (1970), *Chem. Rev. 70*, 339–376.

Etsell, T. H., Flengas, S. N. (1972), *J. Electrochem. Soc. 119*, 198–208.

Farrington, G. C., Briant, J. L. (1979), in: *Fast Ion Transport in Solids, Electrodes and Electrolytes:* Vashishta, P., Mundy, J. N., Shenoy, G. K. (Eds.). New York: North Holland, pp. 395–400.

Farrington, G. C., Dunn, B., Thomas, J. O. (1988), *Proc. Solid State Devices, July 18–23, Singapore:* Chowdari, B. V. R., Radhakrishna, S. (Eds.). Singapore: World Scientific, pp. 105–112.

Farrington, G. C., Dunn, B., Thomas, J. O. (1989), in: *High Conductivity Solid Ionic Conductors, Recent Trends and Applications:* Takahashi, T. (Ed.). Singapore: World Scientific, pp. 327–365.

Fischer, W. (1989), in: *High Conductivity Solid Ionic Conductors, Recent Trends and Applications:* Takahashi, T. (Ed.). Singapore: World Scientific, pp. 595–629.

Foroulis, Z. A., Smeltzer, W. W. (1975) (Eds.), in: *International Symposium. Metal-Slag-Gas Reactions and Processes*. Princeton: The Electrochem. Soc.

Frase, K. G., Farrington, G. C. (1984), *Ann. Rev. Mater. Sci. 14*, 279–295.

Frase, K. G., Thomas, J. O., McGhie, A. R., Farrington, G. C. (1986), *J. Solid State Chem. 62*, 297–305.

Gabrielli, C. (1980), in: *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*, Solartron Schlumberger, SI/DYM/001/issue 1/10.80.

Galli, R., Tropeano, F. A., Bazzarin, P., Mirarchi, U. (1973), in: *Fast Ion Transport in Solids:* van Gool, W. (Ed.). Amsterdam: North Holland Publishing Company, pp. 573–579.

Garvie, R. C., Hannink, R. H. J., Pascoe, R. T. (1975), *Nature 258*, 703–704.

Geller, S. (1977) (Ed.), *Solid Electrolytes*. New York: Springer-Verlag.

Gellings, P. J., Koopmans, H. J. A., Burggraaf, A. J. (1988), *Applied Catalysis 39*, 1–24.

Gerhardt-Anderson, R., Nowick, A. S. (1981), *Solid State Ionics 5*, 547–550.

Gerhardt, R., Nowick, A. S. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 641–646.

Gerhardt, R., Nowick, A. S., Mochel, M. E., Dumler, I. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 647–651.

Gileadi, E., Kirowa-Eisner, E., Penciner, J. (1975) (Eds.), in: *Interfacial Electrochemistry*. London. Addison-Wesley Publishing Company.

Glasser, L. (1973), *Miner. Sci. Engng. 5*, 135–150.

Goodenough, J. B. (1983), in: Progress in Solid Electrolytes: Wheat, T. A., Ahmad, A., Kuriakose, A. K. (Eds.). Ottawa: Energy Mines and Resources. Erp/MSL 83–94 (TR), pp. 53–90.

Goodenough, J. B., Jensen, J., Kleitz, M. (1983) (Eds.), in: *Solid State Protonic Conductors II*. Odense: Odense University Press.

Goodenough, J. B., Jensen, J., Potier, A. (1985) (Eds.), in: *Solid State Protonic Conductors III*, Odense: Odense University Press.

Goto, K. S., Nagata, K. (1988), in: *Proc. Solid State Ionic Devices, July 18–23, Singapore*, Chowdari, B. V. R., Radhakrishna, S. (Eds.). Singapore: World Scientific, pp. 205–223.

Goto, K. S., Pluschkell, W. (1972), in: *Physics of Solid Electrolytes*, Vol. 2: Hladik, J. (Ed.). London: Academic Press, pp. 540–622.

Grain, C. F. (1967), *J. Am. Ceram. Soc. 50*, 288–290.

Green, D. J., Hannink, R. H. J., Swain, M. V. (1989), in: *Transformation Toughening of Ceramics*. Boca Raton: CRC Press Inc.

Hagenmuller, P., van Gool, W. (1978) (Eds.), in: *Solid Electrolytes, General Principles, Characterization,*

Materials, Applications New York: Academic Press.
Hammou, A. (1975), *J. Chim. Phys. 72,* 431–438, 439-447.
Hannink, R. H. J. (1978), *J. Mater. Sci. 13,* 2487–2496.
Hannink, R. H. J., Garvie, R. C. (1982), *J. Mater. Sci. 17,* 2637–2643.
Hannink, R. H. J., Johnston, K. A., Pascoe, R. T., Garvie, R. C. (1981), in: *Advances in Ceramics, The Sci. and Tech. of Zirconia I:* Heuer, A. H., Hobbs, L. W. (Eds.). Columbus: The Am. Ceram. Soc., pp. 116–136.
Harwig, H. A. (1977), Thesis, Rijksuniversiteit, Utrecht, Netherlands.
Haven. Y. (1978), in: *Solid Electrolytes, General Principles, Characterization, Materials, Applications:* Hagenmuller, P., van Gool, W. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 59–75.
Heuer, A. H. (1987), *The Am. Ceram. Soc. 70,* 689–698.
Heuer, A. H., Hobbs, L. W. (1981) (Eds.), in: *Advances in Ceramics,* Vol. 3, *The Sci. and Tech. of Zirconia I.* Columbus: The Am. Ceram. Soc.
Heuer, A. H., Chaim, R., Lanteri, V. (1988), in: *Advances in Ceramics,* Vol. 24 A, 24 B, *The Sci. and Tech. of Zirconia III:* Somiya, S., Yamamoto, N., Yanagida, H. (Eds.). Westerville: The Am. Ceram. Soc., pp. 3–20.
Heyne, L. (1977), Geller, S. (Ed.), *Solid Electroytes.* New York: Springer-Verlag, pp. 169–221.
Hladik, J. (1972a) (Ed.), in: *Physics of Solid Electrolytes,* Vols 1 and 2. London: Academic Press.
Hladik, J. (1972b) (Ed.), in: *Physics of Solid Electrolytes,* Vol. 2. London: Academic Press, pp. 839–865.
Hladik, J. (1972c) (Ed.), in: *Physics of Solid Electrolytes,* Vol. 2. London: Academic Press, pp. 867–930.
Hohnke, D. K. (1979), in: *Fast Ion Transport in Solids, Electrodes and Electrolytes:* Vashishta, P., Mundy, J. N., Shenoy, G. K. (Eds.). New York: North Holland, pp. 669–672
Hohnke, D. K. (1980), *J. Phys. Chem. Solids 41,* 777–784.
Hohnke, D. K. (1981), *Solid State Ionics 5,* 531–534.
Hooper, A. (1977), *J. Phys. D.: Appl. Phys. 10,* 1487–1496.
Hsieh, M., De Jonghe, L. C. (1978), *J. Am. Ceram. Soc. 61,* 185–191.
Hughes, A. E., Badwal, S. P. S. (1990), *Solid State Ionics 40/41,* 882–885.
Hughes, A. E., Sexton, B. A. (1989), *J. Mater. Sci. 24,* 1057–1061.
Hughes, A. E., Rajendran, S. (1989), *Materials Forum 13,* 303–305.
Hund, F., Metzger, R. (1952), *Z. Physik. Chem. 201,* 269–277.
Hurley, M. D., Hohnke, D. K. (1980). *J. Phys. Chem. Solids. 41* 1349–1353.
Ioffe, A. I., Inozemtsev, M. V., Lipilin, A. S., Perfilev, M. V., Karpachov, S. V. (1975). *Phys. Stat. Sol. (a) 30,* 87–95.
Ioffe, A. I., Rutman, D. S., Karpachov, S. V. (1978), *Electrochimica Acta 23,* 141–142.
Imai, A., Harata, M. (1972), *Jpn. J. Appl. Phys. 11,* 180–185.
Isaacs, H. S. (1981), in: *Advances in Ceramics,* Vol. 3, *The Sci. and Tech. of Zirconia I:* Heuer, A. H., Hobbs, L. W. (Eds.). Columbus: The Am. Ceram. Soc., pp. 406–418.
Iwahara, H. (1988), in: *Proc. Solid State Ionic Devices, July 18–23, Singapore:* Chowdari, B. V. R., Radhakrishna, S. (Eds.). Singapore: World Scientific, pp. 289–308, 309–323.
Iwahara, H. (1989), in: *Proc. Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells, Nagoya, November 13-15,* Japan, pp. 147–152.
Iwahara, H., Uchida, H. (1983), in: *Proc. Int. Meeting Chemical Sensors, Fukuoka, Japan:* Seiyama, T., Fueki, K., Shiokawa, J., Suzuki, S. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 227–232.
Iwahara, H., Esaka, T., Uchida, H., Maeda, N. (1981), *Solid State Ionics 3/4,* 359–363.
Jagannathan, K. P., Tiku, S. K., Ray, H. S., Ghosh, A., Subbarao, E. C. (1980), in: *Solid Electrolytes and their Applications:* Subbarao, E. C. (Ed.). New York: Plenum Press, pp. 201–259.
Jakubowski, W., Whitmore, D. H. (1979), *J. Am. Ceram. Soc 62,* 381–385.
Janke, D. (1981), in: *Advances in Ceramics,* Vol. 3, *The Sci. and Tech. of Zirconia I:* Heuer, A. H., Hobbs, L. W. (Eds.). Columbus: The Am. Ceram. Soc., pp. 419–436.
Jensen, J., Kleitz, M. (1982) (Eds.), in: *Solid State Protonic Conductors I* Odense: Odense University Press.
Joshi, A. V., Kulkarni, S., Nachlas, J., Diamond, J., Weber, N. (1990), *J. Mater. Sci. 25,* 1237–1245.
Kaneda, T., Bates, J. B., Wang, J. C., Engstrom, H. (1979), in: *Fast Ion Transport in Solids, Electrodes and Electrolytes:* Vashishta, P., Mundy, J. N., Shenoy, G. K. (Eds.). New York: North Holland, pp. 371–374.
Kasper, J. S. (1978), in: *Solid Electrolytes, General Principles, Characterisation, Materials, Applications:* Hagenmuller, P., van Gool, W. (Eds.). New York: Academic Press. pp. 217–235.
Kennedy, J. H. (1977), in: *Solid Electrolytes:* Geller, S. (Ed.). New York: Springer-Verlag, pp. 105–141.
Kennedy, J. H., Sammells, A. F. (1972), *J. Electrochem. Soc. 119,* 1609–1613.
Kennedy, J. H., Sammells, A. F. (1973), in: *Fast Ion Transport in Solids:* van Gool, W. (Ed.). Amsterdam: North Holland Publishing Company, pp. 563–572.
Kennedy, J. H., Akridge, J. R., Kleitz, M. (1979), *Electrochimica Acta 24,* 781–787.
Kilner, J. A. (1983), *Solid State Ionics 8,* 201–207.
Kilner, J. A., Brook, R. J. (1982), *Solid State Ionics 6,* 237–252.
Kilner, J. A., Faktor, J. C. (1983), in: *Progress in Solid Electrolytes:* Wheat, T. A., Ahmad, A., Kuriakose, A. K. (Eds.). Ottawa: Energy Mines and Re-

sources, Erp/MSL 83-94 (TR), pp. 347–390.
Kilner, J. A., Steele, B. C. H. (1981), in: *Nonstoichiometric Oxides:* Sorensen, O. T. (Ed.). New York: Academic Press, pp. 237–269.
Kilner, J. A., Waters, C. D. (1982), *Solid State Ionics 6*, 253–259.
Kiratzis, N., Stoukides, M. (1987), *J. Electrochem. Soc. 134*, 1925–1929.
Kiukkola, K., Wagner, C. (1957a), *J. Electrochem. Soc. 104*, 308–316.
Kiukkola, K., Wagner, C. (1957b), *J. Electrochem. Soc. 104*, 379–387.
Klee, W. E., Weitz, G. (1969), *J. Inorg. Nucl. Chem. 31*, 2367–2372.
Kleitz, M., Bernard, H., Fernandez, E., Schouler, E. (1981), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 3, *Science and Technology of Zirconia I:* Heuer, A. H., Hobbs, L. W. (Eds.). Columbus: The Am. Ceram. Soc., pp. 310–336.
Kleitz, M., Siebert, E., Fabry, P., Fouletier, J. (1990), in: *Sensors a Comprehensive Survey*, Vol. 2, *Chemical and Biochemical Sensors:* Göpel, W., Jones, T. A., Kleitz, M., Lündstrom, I., Seiyama, T. (Eds.). Weinheim: VCH publishers, in press.
Koehler, E. K. (1984), *Ceramic International 10*, 3–13.
Komissarova, L. M., Ken-shih, W., Spitsyn, V. I., Simmanov, Y. P. (1964), *Russ. J. Inorg. Chem. 9*, 383–386.
Koryta, J., Dvorák, J. (1987), in: *Principles of Electrochemistry*. Chichester: John Wiley & Sons.
Kruidhof, H., Seshan, K., Van de Valde, G. M. H., De Vries, K. J., Burggraaf, A. J. (1988), *Mater. Res. Bull. 23*, 371–377.
Kruidhof, H., De Vries, K. J., Burggraaf, A. J. (1990), *Solid State Ionics 37*, 213–215.
Kubaschewski, O., Alcock, C. B. (1979), in: *Metallurgical Thermochemistry*. Oxford: Pergamon Press.
Kudo, T., Obayashi, H. (1975), *J. Electrochem. Soc. 122*, 142–147.
Kumar, A., Rajdev, D., Douglas, D. L. (1972), *J. Am. Ceram. Soc. 55*, 439–445.
Kummer, J. T. (1972), *Prog. in Solid State Chem. 7*, 141–175.
Lasker, M. F., Rapp, R. A. (1966), *Z. Physik. Chem. Neue. Folge. 49*, 198–221.
LeClaire, A. D. (1973), in: *Fast Ion Transport in Solids:* van Gool, W. (Ed.). Amsterdam: North Holland Publishing Company, pp. 51–79.
Linden, D. (1984), in: *Handbook of Batteries and Fuel Cells*. New York: McGraw-Hill Book Company.
Lintz, H. G., Vayenas, C. G. (1989), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28*, 708–715.
Lovering, D. G. (1989), in: *Fuel Cells: Grove Anniversary Symposium '89*. London: Elsevier Applied Science.
Macdonald, D. G. (1977), in: *Transient Techniques in Electrochemistry*. New York: Plenum Press.
Macdonald, J. R. (1987) (Ed.), in: *Impedance Spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons.
Macdonald, J. R. (1989), *Nonlinear Least Squares Programs for Impedance Data Analyses*, University of North Carolina, private communication.
Mahan, G. D., Roth, W. L. (1976) (Eds.), *Superionic Conductors*. New York: Plenum Press.
Maiti, H. S., Subbarao, E. C. (1976), *J. Electrochem. Soc. 123*, 1713–1718.
Maskell, W. (1987), *J. Phys. E: Sci. Instrum. 20*, 1156–1168.
Markin, T. L., Bones, R. J., Wheeler, V. J. (1967), *Brit. Ceram. Soc. Proc. 8*, 51–66.
McCartney, M. L. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 54–58.
McDonough, W. J., Flinn, D. R., Stern, K. H., Rice, R. W. (1978), *J. Mater. Sci. 13*, 2403–2412.
McGeehin, P. (1981), *J. Brit. Ceram. Soc. 80*, 37–42.
Mehrotra, A. K., Maiti, H. S., Subbarao, E. C. (1973), *Mat. Res. Bull. 8*, 899–908.
Michaels, J. N., Vayenas, C. G. (1984), *J. Electrochem. Soc. 131*, 2544–2550.
Mitoff, S. P. (1966), *Progr. in Ceram. Sci. 4*, 217–264.
Mizusaki, J., Fueki, K. (1982), *Solid State Ionics 6*, 85–91.
Möbius, H. H., (1964), *Z. Chem. 4*, 81–94.
Moseley, P. T., Tofield, B. C. (1987), in: *Solid State Gas Sensors*. Bristol: Adam Hilger.
Munshi, M. Z. A., Nicholson, P. S. (1990), *Solid State Ionics 42*, 63–68.
Nakamura, A., Wagner, J. B. (1980), *J. Electrochem. Soc. 127*, 2325–2333.
Nakamura, A., Wagner, J. B. (1986), *J. Electrochem. Soc. 133*, 1542–1548.
Nardella, N., Ho, D. V., Badwal, S. P. S. (1988), *Mater. Sci. Forum 34–36*, 237–241.
Nasrallah, M. M., Douglas, D. L. (1974), *J. Electrochem. Soc. 121*, 255–262.
Nernst, W. (1899), *Z. Elektrochem. 6*, 41–43.
Nettleship, I., Stevens, R. (1987), *Int. J. High Tech. 3*, 1–32.
Nicholson, P. S. (1988), in: *Proc. Solid State Ionic Devices, July 18–23, Singapore:* Chowdan, B. V. R., Radhakrishna, S. (Eds.). Singapore: World Scientific, pp. 639–662.
Nicholson, P. S., Nagai, M., Yamashita, K. (1985), *Solid State Ionics 15*, 317–326.
Nowick, A. S., Wang, D. Y., Park, D. S., Griffith, J. (1979), in: *Fast Ion Transport in Solids:* Vashishta, P., Mundy, J. N., Shenoy, G. K. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 673–679.
Ohta, T., Harata, M., Imai, A. (1976), *Mat. Res. Bull. 11*, 1343–1350.
Panlener, R. J., Blumenthal, R. N., Garnier, J. E. (1975), *J. Phys. Chem. Solids. 36*, 1213–1222.
Patterson, J. W. (1971), in: *J. Electrochem. Soc. 118*, 1033–1039.
Patterson, J. W. (1974), *Electrical Conductivity in Ceramic and Glasses*, Part B: Tallan, N. M. (Ed.). New York: Marcel Dekker Inc., pp. 453–558.
Patterson, J. W., Bogren, E. C., Rapp, R. A. (1967), *J. Electrochem. Soc. 114*, 752–758.
Perez y Jorba, M. (1962), *Ann. Chim. 7*, 479–511.
Poulsen, F. W. (1989), in: *High Conductivity Solid Ionic Conductors, Recent Trends and Applications:* Takahashi, T. (Ed.). Singapore: World Scientific,

pp. 166–200.
Powers, R. W., Mitoff, S. P. (1978), in: *Solid Electrolytes, General Principles, Characterisation, Materials, Applications:* Hagenmuller, P., van Gool, W. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 123–144.
Prasad, S. E., Roy, R., El-Assal, K., Murthy, M. K. (1983), in: *Progress in Solid Electrolytes:* Wheat, T. A., Ahmad, A., Kuriakose, A. K. (Energy Mines and Resources) (Eds.). Ottawa: Erp/MSL 83-94 (TR), pp. 529–547.
Rajendran, S., Drennan, J., Badwal, S. P. S. (1987), *J. Mater. Sci. Lett. 6*, 1431–1434.
Ray, A. K., Subbarao, E. C. (1975), *Mat. Res. Bull. 10*, 583–590.
Reiss, I., Braunshtein, D., Tannhauser, D. S. (1981), *J. Electrochem. Soc. 64*, 479–485.
Rossell, H. J. (1981), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 3, *The Sci. and Tech. of Zirconia I*. Heuer, A. H., Hobbs, L. W. (Eds.). Columbus: The Am. Ceram. Soc., pp. 47–63.
Ruh, R., Garrett, H. J., Domagala, R. F., Patel, V. A. (1977), *J. Am. Ceram. Soc. 60*, 399–403.
Rühle, M., Claussen, N., Heuer, A. H. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 12, *The Sci. and Tech. of Zirconia II*. Claussen, N., Rühle, M., Heuer, A. H. (Eds.). Columbus: The Am. Ceram. Soc., pp. 352–370.
Sály, V., Hartmanová, M., Glushková, V. B. (1989), *Solid State Ionics 36*, 189–192.
Scheetz, B. E., White, W. B. (1979), *J. Am. Ceram. Soc. 62*, 468–470.
Schieltz, J. D., Patterson, J. W., Wilder, D. R. (1971), *J. Electrochem. Soc. 118*, 1257–1261.
Schmalzried, H. (1962), *Z. Elektrochem. 66*, 572–576.
Schmalzried, H. (1963), *Z. Phys. Chem. 38*, 87–102.
Schmalzried, H. (1977), *Z. Physik, Neue Folge Bd. 105*, 47–62.
Scholtens, B. B., van Gool, W. (1978), in: *Solid Electrolytes, General Principles, Characterization, Materials, Applications:* Hagenmuller, P., van Gool, W. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 463–482.
Schouler, E. J. L. (1985), in: *Solid State Protonic Conductors III:* Goodenough, J. B., Jensen, J., Potier, A. (Eds.). Odense: Odense University Press, pp. 16–60.
Scott, H. G. (1975), *J. Mater. Sci. 10*, 1527–1535.
Seetharaman, S., Abraham, K. P. (1980), in: *Solid Electrolytes and their Applications:* Subbarao, E. C. (Ed.). New York: Plenum Press, pp. 127–163.
Seiyama, T., Fueki, K., Shiokawa, J., Suzuki, S. (1983) (Eds.), in: *Chemical Sensors, Analytical Chemistry Symp. Series*, Vol. 17. Amsterdam: Elsevier.
Seltzer, M. S., Jaffee, R. I. (1973) (Eds.), in: *Defect and Transport in Oxides*. New York: Plenum Press.
Sequeira, C. A. C. (1985), in: *Solid State Batteries*, Sequeira, C. A. C., Hooper, A. (Eds.). Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers, pp. 219–240.
Shores, D. A., Rapp, R. A. (1971), *J. Electrochem. Soc. 118*, 1107–1111.
Shores, D. A., Rapp, R. A. (1972), *J. Electrochem. Soc. 119*, 300–305.
Singhal, S. C. (1989), in: *Proc. First Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*. Pennington: The Electrochem. Soc.
Sluyters-Rehbach, M., Sluyters, J. H. (1970), in: *Sine Wave Methods in the Study of Electrode Processes, Electroanalytical Chemistry*, Vol. 4: Bard, A. J. (Ed.). New York: Marcel Dekker Inc., pp. 1–128.
SOFC-Nagoya (1989), *Proc., Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, November 13–14*, Nagoya.
Somiya, S., Yamamoto, N., Yanagida, H. (1988) (Eds.), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 24A, 24B. Westerville: The Am. Ceram. Soc.
Sorensen, O. T. (1981) (Ed.), *Nonstoichiometric Oxides*. New York: Academic Press.
Spacil, H. S., Tedmon, Jr., C. S. (1969), *J. Electrochem. Soc. 116*, 1618–1626, 1627–1633.
Spinolo, G., Chiodelli, G., Tamburini, U. A., Magistris, A. (1988), *Solid State Ionics 28–30*, 1602–1606.
Spiridinov, F. M., Stepanov, V. A., Komissarova, L. N., Spitsyn, V. I. (1968), *J. Less-Common Metals 14*, 435–443.
Spiridinov, F. M., Komissarova, L. N., Kocharov, A. G., Spitsyn, V. I. (1969), *Russ. J. Inorg. Chem. 14*, 1332–1335.
Stafford, R. J., Rothman, S. J., Routbort, J. L. (1989), *Solid State Ionics 37*, 67–72.
Steele, B. C. H., Alcock, C. B. (1965), *Trans. Metall. Soc. AIME 233*, 1359–1367.
Steele, B. C. H. (1968), in: *Electromotive Force Measurements in High Temperature Systems:* Alcock, C. B. (Ed.). London: The Institute of Mining and Metallurgy, pp. 1–27.
Steele, B. C. H., Shaw, R. W. (1978), in: *Solid Electrolytes, General Principles, Characterisation, Materials, Applications:* Hagenmuller, P., van Gool, W. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 483–495.
Steele, B. C. H. (1989), in: *High Conductivity Solid Ionic Conductors, Recent Trends and Applications:* Takahashi, T. (Ed.). Singapore: World Scientific, p. 402–446.
Stevens, R., Binner, J. G. P. (1984), *J. Mater. Sci. 19*, 695–715.
Stevens, R. (1986), in: *Zirconia and Zirconia Ceramics, Magnesium Electron Publication No. 113*.
Stoukides, M. (1988), *Ind. Eng. Chem. Res. 27*, 1745–1750.
Stoukides, M., Vayenas, C. G. (1984), *J. Electrochem. Soc. 131*, 839–845.
Strickler, D. W., Carlson, W. G. (1965), *J. Amer. Ceram. Soc. 48*, 286–289.
Stubican, V. S., Hellmann, J. R. (1981), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 3, *The Sci. and Tech. of Zirconia I:* Heuer, A. H., Hobbs, L. W. (Eds.). Columbus: The Am. Ceram. Soc., pp. 25–36.
Stubican, V. S., Ray, S. P. (1977), *J. Am. Ceram. Soc. 60*, 534–537.
Stubican, V. S., Hink, R. C., Ray, S. P. (1977), *J. Am. Ceram. Soc. 61*, 17–21.

Subbarao, E. C. (1980) (Ed.), in: *Solid Electrolytes and their Applications.* New York: Plenum Press.
Subbarao, E. C., Sutter, P. H. (1964), *J. Phys. Chem. Solids 25*, 148–150.
Subbarao, E. C., Sutter, P. H., Hrizo, J. (1965), *J. Am. Ceram. Soc. 48*, 443–446.
Suzuki, Y., Takahashi, T., Nagae, N. (1981), *Solid State Ionics 3/4*, 483–487.
Swain, M. V. (1989), *Materials Forum 13*, 237–253.
Takahashi, T. (1972), in: *Physics of Solid Electrolytes*, Vol. 2: Hladik, J. (Ed.). London: Academic Press, pp. 989–1049.
Takahashi, T. (1988), in: *Proc. Solid State Ionic Devices, July 18–23, Singapore:* Chowdari, B. V. R., Radhakrishna, S. (Eds.). Singapore: World Scientific, pp. 95–103.
Takahashi, T., Iwahara, H. (1973), *J. Appl. Electrochem. 3*, 65–72.
Takahashi, T., Esaka, T., Iwahara, H. (1975), *J. Appl. Electrochem. 2*, 197–202.
Takahashi, T., Iwahara, H., Esaka, T. (1977), *J. Electrochem. Soc. 124*, 1563–1569.
Takeuchi, T. (1986), in: *Proc. 2. International Meeting on Chemical Sensors, July 7–10, Bordeaux:* Aucouturier, J.-L., Cauhapé, J.-S., Destriau, M., Hagenmuller, P., Lucat, C., Ménil, F., Portier, J., Salardenne, J. (Eds.). Bordeaux, pp. 69–78.
Tallan, N. M. (1974), in: *Electrical Conductivity in Ceramic and Glasses*, Parts A and B. New York: Marcel Dekker Inc.
Tanaka, J., Baumard, J. F., Abelard, P. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 637–643.
Tannenberger, H., Schachner, H., Kovacs, P. (1966), *Revue Energie Primaire 2*, 19–26.
Tare, V. B., Ramana Rao, A. V., Ramanarayanan, T. A. (1980), in: *Solid Electrolytes and their Applications*, Subbarao, E. C. (Ed.). New York: Plenum Press, pp. 165–199.
Thornber, M. R., Bevan, D. J. M., Summerville, E. (1970), *J. Solid State Chem. 1*, 545–553.
Tien, T. Y., Subbarao, E. C. (1963), *J. Chem. Phys. 39*, 1041–1047.
Tsai, Y. T., Whitmore, D. H. (1982), *Solid State Ionics 7*, 129–139.
Tuller, H. L., Nowick, A. S. (1975), *J. Electrochem. Soc. 257*, 255–259.
van Dijk, T. (1981), Thesis, Twente University of Technology, Enschede, Netherlands.
van Dijk, T., Helmholdt, R. B., Burggraaf, A. J. (1980a), *Phys. Stat. Sol. (b) 101*, 765–774.
van Dijk, T., de Vries, K. J., Burggraaf, A. J. (1980b), *Phys. Stat. Sol. (a)* 58, 115–125.
van Dijk, M. P. (1985), Thesis, Twente University of Technology, Enschede, Netherlands.
van Dijk, M. P., ter Maat, J. H. H., Roelofs, G., Bosch, H., van de Velde, G. M. H., Gelling, P. J., Burggraaf, A. J. (1984), *Mat. Res. Bull. 19*, 1149–1156.
van Gool, W. (1973), in: *Fast Ion Transport in Solids.* Amsterdam: North Holland Publishing Company.
Van Handel, G. J., Blumenthal, R. N. (1974), *J. Electrochem. Soc. 121*, 1198–1202.
Vashishta, P., Mundy, J. N., Shenoy, G. K. (1979) (Eds.), in: *Fast Ion Transport in Solids, Electrodes and Electrolytes.* New York: North Holland.
Vayenas, C. G., Bebelis, S., Neophytides, S., Yentekakis, I. V. (1989), *Appl. Phys. A 49*, 95–103.
Verkerk, M. J. (1982), Thesis, Twente University of Technology, Enschede, Netherlands.
Verkerk, M. J., Burggraaf, A. J. (1981), *J. Electrochem. Soc. 128*, 75–82.
Verkerk, M. J., Keizer, K., Burggraaf, A. J. (1980), *J. Appl. Electrochem. 10*, 81–90.
Verkerk, M. J., Van de Valde, G. M. H., Burggraaf, A. J. (1982), *J. Phys. Chem. Solids. 43*, 1129–1136.
Vetter, K. J. (1967), in: *Electrochemical Kinetics, Theoretical and Experimental Aspects.* New York: Academic Press.
Virkar, A. V., Tennenhouse, G. J., Gordon, R. S. (1974), *J. Am. Ceram. Soc. 57*, 508.
Vitter, G., Foster, P., Lahlou, M., Gutierrez Monreal, F. J. (1983), *Solid State Ionics 9/10*, 1273–1276.
Vlasov, A. N., Perfiliev, M. V. (1987), *Solid State Ionics 25*, 245–253.
Wagner, C. (1933), *Z. Phys. Chem. B21*, 25–41.
Wagner, C. (1957), in: *Proc. Int. Committee Electrochem. Thermodyn. Kinetics (CITEC) 7*, 361–377.
Wagner, C. (1975), *Progr. Solid State Chem. 10*, 3–16.
Wang, Da Yu, Nowick, A. S. (1980), *J. Solid State Chem. 35*, 325–333.
Wang, Da Yu, Park, D. S., Griffith, J., Nowick, A. S. (1981), *Solid State Ionics 2*, 95–105.
Watanabe, A., Kikuchi, T. (1986). *Solid State Ionics 21*, 287–291.
Weber, N., Kummer, J. T. (1967), *Proc. Annu. Power Sources Conf. 21*, 37–39.
Weppner, W., Schulz, H. (1988), in: *Solid State Ionics – 87 Confr. Proc.* Amsterdam: North Holland.
Wheat, T. A., Ahmad, A., Kuriakose, A. K. (1983) (Eds.), in: *Progress in Solid Electrolytes, Energy Mines and Resources:* Wheat, T. A., Ahmad, A., Kuriahose, A. K. (Eds.). Ottawa: Erp/MSL 83-94 (TR).
Whittingham, M. S., Huggins, R. A. (1971a), *J. Chem. Phys. 54*, 414–416.
Whittingham, M. S., Huggins, R. A. (1971b), *J. Electrochem. Soc. 118*, 1–6.
Whittingham, M. S., Huggins, R. A. (1972), *NBS Special Publication 364, Solid State Chemistry, Proc. 5th Mater. Res. Symp.*, 139–154.
Wiedersich, H., Geller, S. (1970), in: *The Chemistry of Extended Defects in Non-metallic Solids:* Eyring, L., O'Keefe, M. (Eds.). Amsterdam: North Holland, pp. 629–650.
Wimmer, J. M., Bidwell, L. R., Tallan, N. M. (1967), *J. Am. Ceram. Soc. 50*, 198–201.
Wing-Kit, L., Nowick, A. S. (1986), *Solid State Ionics 18/19*, 989–993.
Williams, D. E., McGeehin, P. (1984), *Electrochemistry 9*, 246–290.
Worrell, W. L. (1977), *Solid Electrolytes:* Geller, S. (Ed.). New York: Springer-Verlag, pp. 143–168.

Worrell, W. L., Iskoe, J. L. (1973), in: *Fast Ion Transport in Solids:* Van Gool, W. (Ed.). Amsterdam: North Holland Publishing Company, pp. 513–521.
Worrell, W. L., Liu, Q. G. (1986), *US patent No. 4, 627, 892.*
Yamamoto, O., Takeda, Y., Kanno, R., Kohno, K., Kamiharai, T. (1989), *J. Mater. Sci. Lett. 8,* 198–200.
Yeager, E., Salkind, A. J. (1972), in: *Techniques of Electrochemistry,* Vol. 1. New York: Wiley Interscience.
Young, C. T. (1983), in: *Progress in Solid Electrolytes, Energy Mines and Resources:* Wheat, T. A., Ahmad, A., Kuriakose, A. K. (Eds.). Ottawa: Erp/MSL 83-94 (TR), pp. 549–580.
Youngblood, G. E., Gordon, R. S. (1978), *Ceramurgia International 4,* 93–98.
Youngblood, G. E., Virkar, A. V., Cannon, W. R., Gordon, R. S. (1977), *Am. Ceram. Bull. 56,* 206–210, 212.
Yoshimura, M. (1988), *Am. Ceram. Soc. Bull. 67,* 1950–1955.
Yuill, W. A., Cater, E. D. (1967), *J. Phys. Chem. 71,* 1436–1441.
Zu-Xiang, L. (1989), in: *High Conductivity Solid Ionic Conductors, Recent Trends and Applications:* Takahashi, T. (Ed.). Singapore: World Scientific, pp. 223–241.

一般阅读资料

Adham, K. El., Hammou, A. (1983), *Progress in Solid Electrolytes, Energy Mines and Resources:* Wheat, T. A., Ahmad, A., Kuriakose, A. K. (Eds.). Ottawa: Erp/MSL 83-94 (TR), pp. 313–345.
Bates, J., Farrington, G. C. (1981) (Eds.), in: *Fast Ionic Transport in Solids.* Amsterdam: North Holland.
Chandra, S. (1981), *Superionic Solids.* Amsterdam: North Holland.
Chowdari, B. V. R., Radhakrishna, S. (1988) (Eds.), in: *Solid State Ionic Devices.* Singapore: World Scientific.
Green, D. J., Hannink, R. H. J., Swain, M. V. (1989), in: *Transformation Toughening of Ceramics.* Boca Raton: CRC Press Inc.
Hagenmuller, P., van Gool, W. (1978) (Eds.), in: *Solid Electrolytes, General Principles, Characterization, Materials, Applications.* New York: Academic Press.
Hladik, J. (1972) (Ed.), in: *Physics of Solid Electrolytes,* Volumes 1 and 2. London: Academic Press.
Macdonald, J. R. (1987) (Ed.), in: *Impedance Spectroscopy.* New York: John Wiley & Sons.
Subbarao, E. C. (1980) (Ed.), in: *Solid Electrolytes and their Applications.* New York: Plenum Press.
Takahashi, T. (1989) (Ed.), in: *High Conductivity Solid Ionic Conductors, Recent Trends and Applications.* Singapore: World Scientific.

12 铁电陶瓷

Kenji Uchino
Materials Research Laboratory, Pennsylvania State University, University Park, PA U. S. A.
(赵梅瑜译　祝炳和校)

目录

符号和缩语表

c_p	比热
C	居里-外斯常数
d	压电常数
$\boldsymbol{D}$	电位移
$\boldsymbol{E}$	电场
f_A	反谐振频率
f_R	谐振频率
F	朗道自由能
g	压电系数
	二次电光系数
I	光强度
k	机电耦合系数
k,k'	力常数
L	光程长
M	电致伸缩系数
n	折射率
p	热释电系数
$\boldsymbol{P}$	介电极化(强度)
P_S	自发极化(强度)
Q	电致伸缩系数

Q_M	机械品质因数
r	一次电光系数
	压电变压器的升压比
s	弹性柔顺系数
T_0	居里-外斯温度
T_c	居里温度
u	离子离开平衡位置的位移
u	能量
v	声速
w_{dip}	偶极矩能
w_{elas}	弹性位移能
x	应变
x_s	自发应变
X	应力
α	离子极化率
γ	洛伦兹系数
r	相滞后
ε	相对电容率
ε_0	真空电容率
μ	晶体的单位晶胞的偶极矩
ϕ	Schottky 势垒高度
D-TGS	氘化硫酸三甘肽
GBL	晶界层
MLC	多层电容器
OA	办公自动化
PLZT	$(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$
PMN	铌镁酸铅
PTC	正温度系数
PTCR	电阻正温度系数
PVDF	聚偏氟乙烯
PZT	锆钛酸铅
rpm	r/min(每分钟转数)
SAW	声表面波
VTR	磁带录像机

12.1 铁电学概述

12.1.1 晶体结构和铁电性

在所谓的介质材料中，组分原子在一定程度上已离子化，它们或带正电荷或带负电荷。当电场施加到这一离子晶体时，由于静电互作用导致阳离子吸向阴极而阴离子吸向阳极，其电子云也发生畸变而形成电偶极子。这一现象称为电介质的介电极化，极化可以定量地用单位体积(C/m^3)内电偶极子的总和来表示。图 12-1 示出电极化起因示意图，有三种类型的极化：电子极化、离子极化和偶极子取向极化。

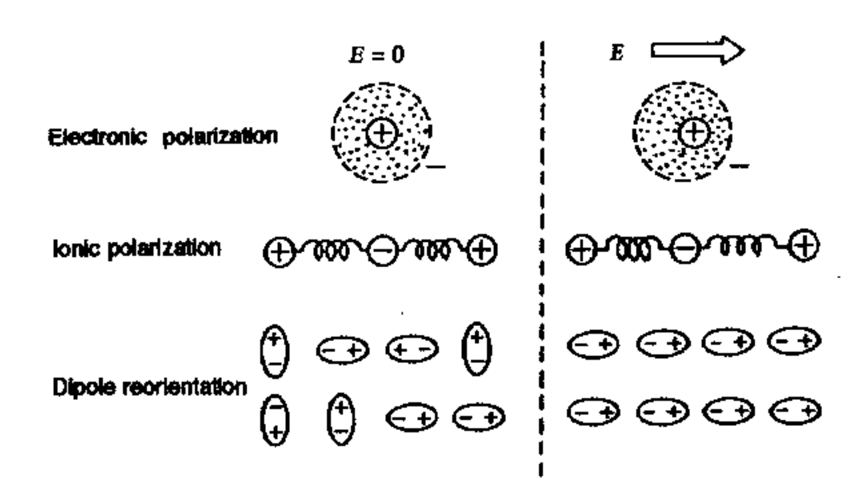


图 12-1 形成电极化的微观示意图

与真空电容器相比，介质电容器因介电极化 $\boldsymbol{P}$ 而可以储存更多的电荷，正如图 12-2 所示。与单位面积内储存的电荷量相当的物理量称为电位移 $\boldsymbol{D}$，它与电场的关系可以用下式表示：

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon_0 \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P} = \varepsilon\varepsilon_0 \boldsymbol{E} \tag{12-1}$$

式中，ε_0 是真空电容率($=8.854\times10^{-12}$F/m)，ε 是材料的相对电容率(也可简称电容率或介电系数，一般情况下它是一张量)。

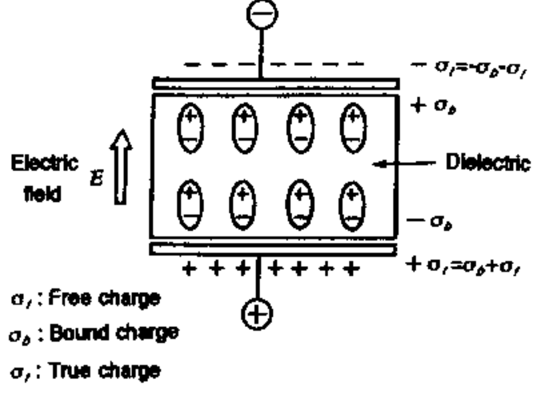


图 12-2 介质电容器中的电荷积累

某些晶格结构中，即使不施加外电场，其正负电荷中心也不重合，这取决于晶体结构。出现这种情况，可以认为晶体中存在自发极化，而这种电极化能随电场变化的晶体就称为铁电体。

并非任一电介质都是铁电体。晶体按其结晶学对称性可以分为 32 个点群，而这些点群大致可以分为两大类，一类具有对称中心，而另一类没有。有 21 种点群无对称中心，其中有 20 种(除 432 点群外)在应力作

用下会在表面出现正电荷和负电荷。这些材料称为压电体。热(释)电现象是:电子自发极化会随温度而变化,因此当晶体的温度变化时,晶体表面的电荷量也发生变化(与自发极化的变化相当)。在热(释)电晶体中,其自发极化会随电场(不超过晶体击穿电场的限度)而变化的材料称铁电体。这样的定义有些不明确。要确证铁电性,需要对热电材料施加电场并用实验证明其中存在极化反转。点群的分类示于表 12-1。

· p. 640 ·

表 12-1 结晶学分类(根据晶体的中心对称性和极性)*

极性	中心对称	点群数	晶体分类										
			立方		六方		四方		三方		正交	单斜	三斜
非极性(22)	O (11)	11	$m3m$ O_h	$m3$ T_h	$6/mmm$ D_{6h}	$6/m$ C_{6h}	$4/mmm$ D_{4h}	$4/m$ C_{4h}	$\bar{3}m$ D_{3d}	$\bar{3}$ C_{3i}	mmm D_{2h}	$2/m$ C_{2h}	T C_i
	× (21)	11	432 O	23 T	622 D_6	$\bar{6}$ C_{3h}	422 D_4	$\bar{4}$ S_4	32 D_3		222 D_2		
			$\bar{4}\bar{3}m$ T_d		$\bar{6}m2$ D_{3h}		$\bar{4}\bar{2}m$ D_{2d}						
极性(热释电)(10)		10			$6mm$ C_{6v}	6 C_6	$4mm$ C_{4v}	4 C_4	$3m$ C_{3v}	3 C_3	$2mm$ C_{2v}	2 C_2 m C_6	1 C_1

* 压电晶体在用粗线划出的区域内。

12.1.2 自发极化的成因

非极性晶体从弹性能的角度考虑是稳定的,那么为什么其中会出现阴、阳离子的位移从而出现自发极化呢?其原因可以简明地阐述如下。为简单起见,我们假设偶极子起源于一种离子——A 离子(电荷 q)在晶格中的位移。设想如下情况:极化起因于晶格中所有的 A 离子作相同的位移,这就导致了对于任何一个单个的 A 离子,即使无外场作用,也总有来自周围极化 $\boldsymbol{P}$ 所产生的电场作用其上。局部电场的基本原理示于图 12-3,并可用下式表示:

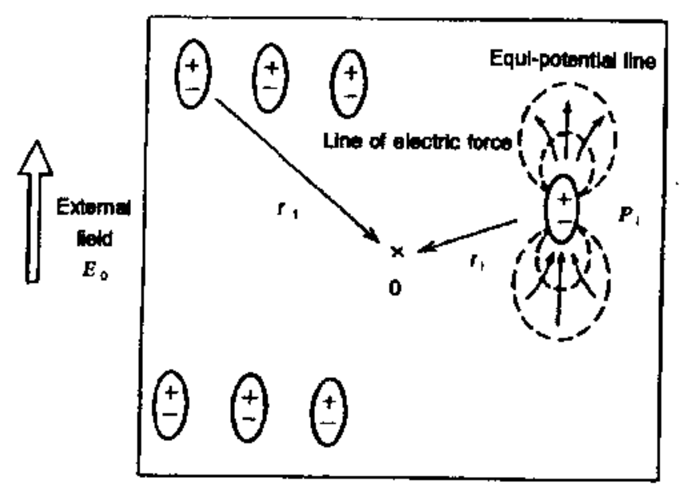
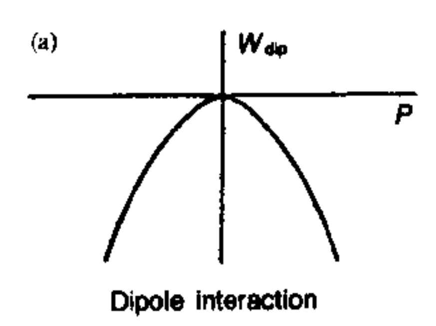
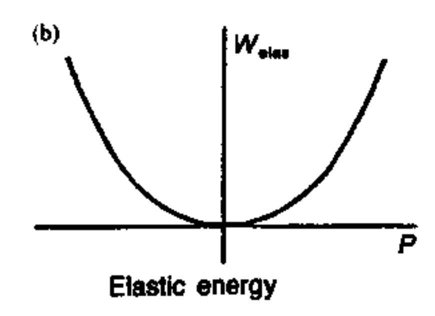


图 12-3 局部场的基本概念。E^{loc}可用下式计算得:
$$E^{loc} = E_0 + \sum_i \frac{3(P_i \cdot r_i)r_i - r_i^2 P_i}{4\pi\varepsilon_0 r_i^5}$$

$$\boldsymbol{E}^{loc} = [\gamma/(3\varepsilon_0)]\boldsymbol{P} \tag{12-2}$$

· p. 641 ·





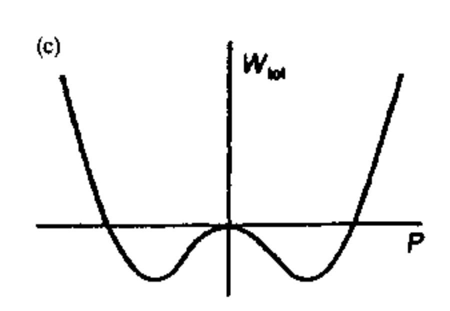


图 12-4

(a)偶极子互作用

$$W_{dip}=-[N\alpha\gamma^2/(9\varepsilon_0^2)]P^2$$

(b)弹性能

$$W_{elas}=\frac{k}{2Nq^2}P^2+\frac{k'}{4N^3q^4}P^4$$

(c)总能量

$$W_{tot}=W_{dip}+W_{elas}$$

这就是离子位移的动力。式中γ为 Lorentz 系数。众所周知,对于一个各向同性的立方晶系$\gamma=1$(Kittel,1966)。ε_0是真空电容率,其值为8.854×10^{-12} F/m。如果 A 离子的离子极化率是α,那么单位晶胞的偶极矩是

$$\mu=[\alpha\gamma/(3\varepsilon_0)]\boldsymbol{P} \qquad (12\text{-}3)$$

该偶极矩的能量(偶极子-偶极子耦合)是:

$$W_{dip}=-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{E}^{loc}=-[\alpha\gamma^2/(9\varepsilon_0^2)]\boldsymbol{P}^2 \qquad (12\text{-}4)$$

单位体积的能量是:

$$W_{dip}=Nw_{dip}=-[N\alpha\gamma^2/(9\varepsilon_0^2)]\boldsymbol{P}^2 \qquad (12\text{-}5)$$

另一方面,当 A 离子从其非极性平衡位置位移时,弹性能也会增加。如果位移是$\boldsymbol{u}$,力常数是k和k',那么单位体积弹性能的增加可用下式表示:

$$W_{elas}=N\left(\frac{k}{2}\boldsymbol{u}^2+\frac{k'}{4}\boldsymbol{u}^4\right) \qquad (12\text{-}6)$$

式中,k'是高次力常数。应当指出的是,在热电体中,k'在决定偶极矩大小时起了重要作用。用下式来重写(12-6)式:

$$P=N\,q\,u\ (q\text{ is the electric charge}) \qquad (12\text{-}7)$$

并与(12-5)式合并,那末总能量可用下式表示(参见图 12-4)

$$W_{tot}=W_{dip}+W_{elas}=\left(\frac{k}{2Nq^2}-\frac{N\alpha\gamma^2}{9\varepsilon_0^2}\right)\boldsymbol{P}^2+\frac{k'}{4N^3q^4}\boldsymbol{P}^4 \qquad (12\text{-}8)$$

由此可以看到,如果弹性能中谐波项的系数等于或大子偶极子——偶极子耦合的系数,那么$\boldsymbol{P}=0$,即 A 离子将稳定地留在它们的非极性平衡位置,否则就会发生离开平衡位置的迁移是稳定的,$\{\boldsymbol{P}^2=[2N\alpha\gamma^2/(9\varepsilon_0^2)-k/(Nq^2)]/[k'/(N^3q^4)]\}$。正如下一节将叙述,由于钙钛矿晶体结构(如钛酸钡)的 Lorentz 系数$\gamma(\approx10)$比其它晶体结构大,自发极化更易发生。

• p. 642 •

12.1.3 电场诱导应变的起因

介质材料受电场作用时将不可避免地引起应变或晶格畸变。电场诱导的应变有两种类型(以$\Delta L/L$来定义应变,即畸变量与原始长度之比),这取决于离子间互作用"弹簧"的本质;换言之,也取决于晶体结构。正如图 12-5(a)所示,在没有中心对称的晶体中,应变x与电场E成正比。这就是逆压电效应,张量$\boldsymbol{d}$称为压电系数,可以用下列关系式来定义:

$$x = dE \tag{12-9}$$

另一方面，正如图 12-5(b)所示，在有中心对称的晶体中，"弹簧"伸长与收缩会使净响应接近零。但是"弹簧"运动的非简谐本质还是会产生一小的诱导应变，其值正比于电场 E 的平方，这就是所谓的电致伸缩效应，该效应可以用应变 x、外加电场 E 及电致伸缩系数 M 用下式表示：

$$x = ME^2 \tag{12-10}$$

图 12-5(a)所示的系统也具有自发偏置电荷或自发极化。当对于一个自发极化以某一特定方向排列的晶体施加大的反向偏置电场时，会转变成另一"相"，它是另一种稳定晶态，其中离子间的相对位置正好相反(利用一非孪晶的单晶体，将其围绕某一垂直于极性方向的轴旋转 180°即可)。这种转变称之谓"极化反转"，它也会引起显著的应变。这类特殊的物体称之谓铁电体，它已在 12.1.1 节中提及。一般说来，实际上观察到的电场诱导应变是上述三种基本效应的复杂组合。

· p. 643 ·

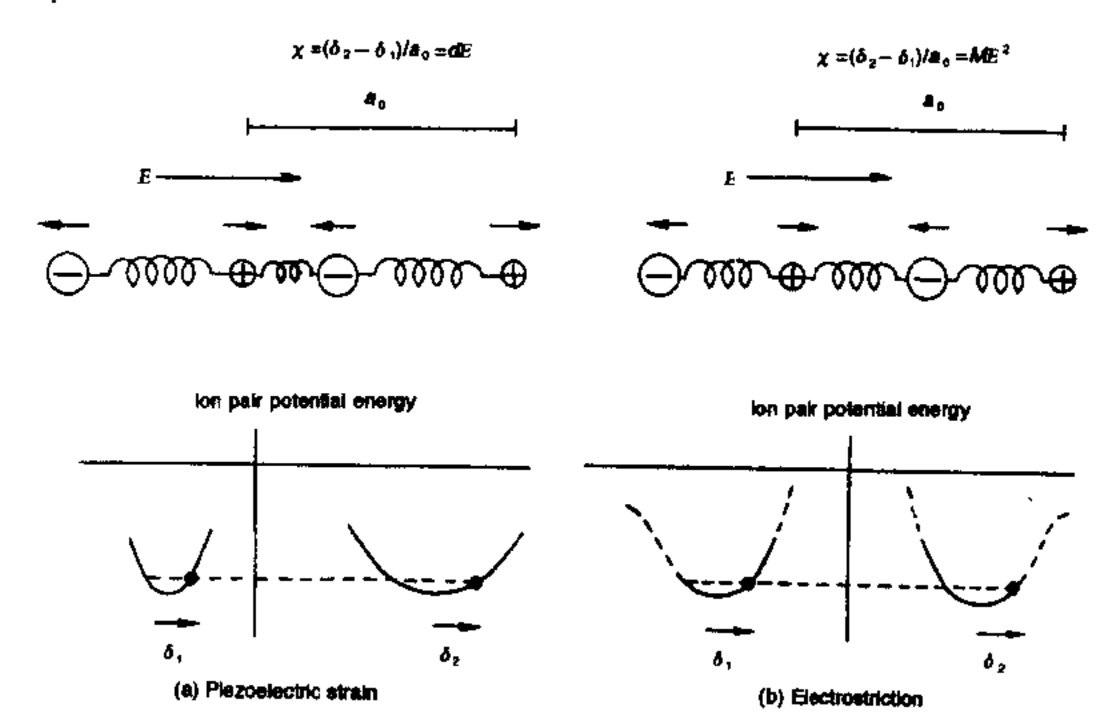


图 12-5　形成压电应变(a)和电致伸缩(b)的示意图

12.1.4　电光效应

电子光是一交替变换的电磁波，其中电场与磁场方向相互垂直，光会在介质晶体中诱导电极化面光本身也会受此晶体的影响。电子光的交替变化频率是如此之高(～10^{15}Hz)，以致只有电子极化部分能跟上电场的变化，因而晶体的相对电容率非常小，不超过 10。高频下的电容率 ϵ 与折射率 n 存在下列关系：

$$\epsilon = n^2 \tag{12-11}$$

当一外电场施加到晶体上时，产生离子位移，并改变电子云的形状，结果导致折射率发生变化，这现象就称为电光效应。

一般说，折射率是对称的二阶张量，可以用折射光率体[式(12-12)]来表示，其中 n_1、n_2 和 n_3 是主折射率。

$$\frac{x^2}{n_1^2}+\frac{y^2}{n_2^2}+\frac{z^2}{n_3^2}=1 \tag{12-12}$$

折射率随外加电场的变化可用下列展开式表示：

$$1/n_{ij}^2(E)-1/n_{ij}^2(0)=\Sigma r_{ijk}E_k+\frac{1}{2}\Sigma g_{ijkl}E_kE_l \tag{12-13}$$

式中，r_{ijk}是一次电光系数(Pockel's 效应)，g_{ijk}是二次电光系数(Kerr 效应)。

• p. 644 •

现以钙钛矿结构的($m3m$)顺电相为例，kerr 系数可以写成如下的行列式：

$$\begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{12} & 0 & 0 & 0 \\ g_{12} & g_{11} & g_{12} & 0 & 0 & 0 \\ g_{12} & g_{12} & g_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & g_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & g_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & g_{44} \end{bmatrix}$$

那么，在沿 Z 方向施加的电场作用下的折射光率体可以写成：

$$\frac{x^2+y^2}{n_0^2[1-(n_0^2/2)g_{12}E_z^2]^2}+\frac{z^2}{n_0^2[1-(n_0^2/2)g_{11}E_z^2]^2}=1 \tag{12-14}$$

当光沿 y 方向传播时，寻常光和异常光之间的相位迟后 Γ_y 是：

$$\Gamma_y=\frac{2\pi n_0^3}{\lambda 2}(g_{12}-g_{11})L\left(\frac{V_z}{d}\right)^2 \tag{12-15}$$

式中，d 是电极间距离，L 是光程长(见图 12-6)。把一晶体置于两个正交偏振器之间，偏振器与 Z 轴成 45°的角度，输出光强度会受外加电压按下式进行调制：

$$I=I_0\sin^2\left(\frac{\Gamma_y}{2}\right)=\frac{1}{2}I_0(1-\cos\Gamma_y) \tag{12-16}$$

这就是光开关/阀的原理。相应于第一光强度最大值(即 $\Gamma_y=\pi$)所需的电压称为半波

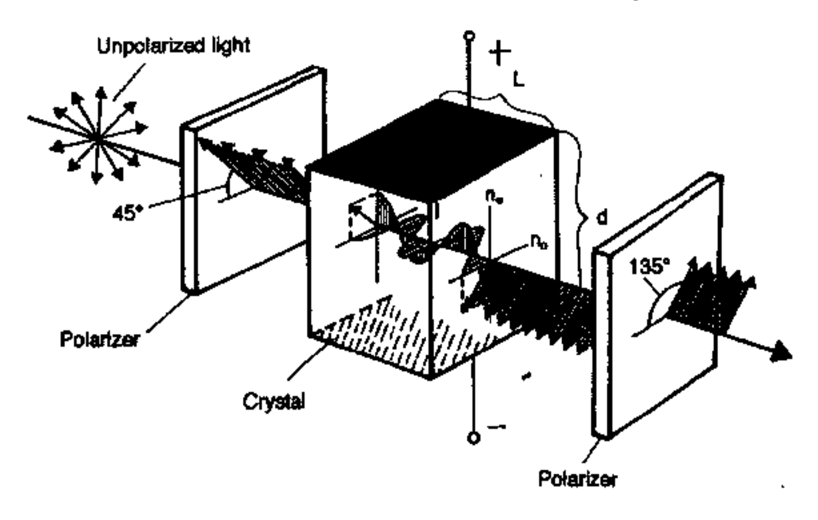


图 12-6　通过电光晶体的光相位迟后，注意正交偏振器的相对位置

电压，这是一基本物理参数。

12.1.5 铁电体的实例

钛酸钡是一典型的陶瓷铁电体，在此作为一实例来阐明铁电体的某些性质。

· p. 645 ·

正如图 12-7 所示，钛酸钡具有钙钛矿晶体结构（参见本卷第 1 章 1.3.3 节和 1.6.2 节，已对钙钛矿晶体结构作了较为完整的描述）。高温顺电相（非极性相）中不存在自发极化（其对称性是 O_h-$m3m$）。低于相变温度，即所谓的居里温度 T_c（约 120 C），出现自发极化，晶体稍有伸长而成为四方晶系（C_{4v}-$4mm$）。图 12-8 示出自发极化强度 $\boldsymbol{P}_s$ 和电容率 ε 随温度变化的示意图。$\boldsymbol{P}_s$ 随温度升高而减小并在居里点处消失，而 ε 在接近 T_c 处呈现反常。此外，电容率 ε 的倒数 1/ε 在顺电相区的一宽广的温度范围内与温度呈线性关系（所谓的居里-外斯定律）。

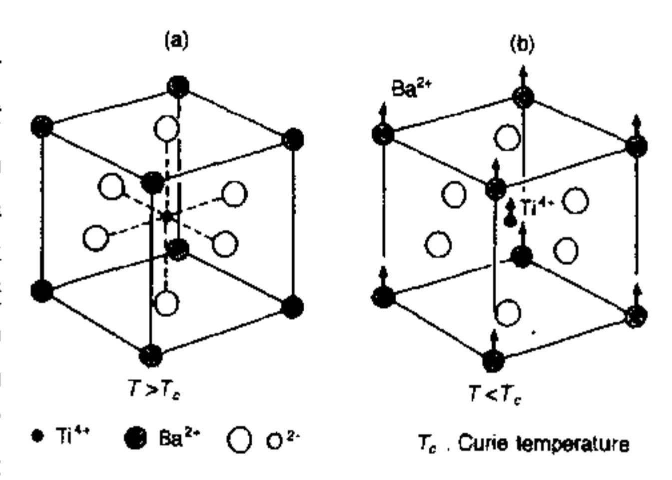


图 12-7 $BaTiO_3$ 的结构

$$\varepsilon = C/(T - T_0) \tag{12-17}$$

式中，C 是居里-外斯常数，T_0 是居里-外斯温度。T_0 稍低于真正的相变温度 T_c。

众所周知，自发极化强度 $\boldsymbol{P}_s$ 和自发应变 $\boldsymbol{x}_s$ 服从下式：

$$x_s = \boldsymbol{Q}\boldsymbol{P}_s^2 \tag{12-18}$$

x_s 随温度升高几乎呈线性地减小。对于 $BaTiO_3$ 来说，其铁电相区呈现压电效应；而在顺电相区，它是非压电性的，呈现电致伸缩效应。

12.1.6 铁电体的应用

铁电材料，特别是多晶陶瓷，有着极其广泛的应用领域：如高介电容器、热释电探测器、压电/电致伸缩换能器、电光器件及 PTC 热敏电阻。

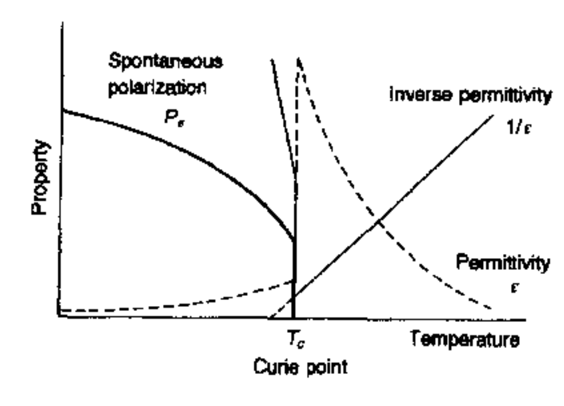


图 12-8 自发极化强度 $\boldsymbol{P}_s$ 和电容率 ε 的温度关系

对于电容介质材料，主要是利用相变温度（居里）温度附近的峰值介电系数，而低于 T_c 温度材料自发极化强度与温度的强烈的依赖关系则可用于热释电探测器。压电材料可用于传感器和驱动器。压力和加速度传感器是继传统的压电振子后的又一种商品。精确的定位器和脉冲驱动线性马达已被安装在精密数控机床、半导体生产设备及 OA 装置中。当今引起人们注意的产品是超声马达。电光材料将成为未来显示和光通信系统的关键元件。而作为热敏电阻应用的、具有

电阻正温度系数的半导性铁电陶瓷(具有铁电性和半导性的结合效应),则是从钛酸钡基材料中衍生出来的。

• p. 646 •

12.2 高电容率介质材料

12.2.1 弛豫型铁电体

有两类陶瓷电容器:一类是用于电路的热补偿,主要是 TiO_2 基材料;另一类是利用 $BaTiO_3$ 基和 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 基材料的高介电容器。最近又发展了一种弛豫型铁电体,如 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 和 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 材料,主要用于小型片状电容器。

这类复合钙钛矿结构的材料能广泛用于电容器的原因是在于:(1)它们具有很高的电容率;(2)与正常的钙钛矿型固溶体材料相比,这类材料的物理参数随温度变化是不灵敏的(也即扩散相变)。

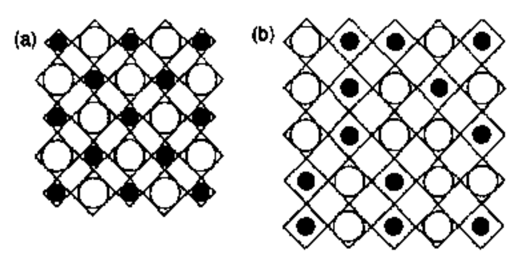


图 12-9 $A(B_{I\,1/2}B_{II\,1/2})O_3$ 型钙钛矿化合物的晶体结构模型。(a)(活动)空间小的有序结构;(b)(活动)空间大的无序结构

Uchino 在 1980 年提出一直观的结晶学模型来解释无序钙钛矿结构的高电容率。图 12-9(a)和图 12-9(b)示出了 $A(B_{I\,1/2}B_{II\,1/2})O_3$ 钙钛矿晶体的有序、无序结构。假设对于一刚性离子模型,由于那个较大的 B 离子支撑开了结晶骨架,因此那个较小的 B 离子在无序结构中有较大的“活动”空间。而在有序排列的结构中,较小 B 离子的邻近原子紧密、有规律地围绕其排列着,这种有序排列的结构中缺乏可以“活动”的空间。

对于一无序钙钛矿(化合物)施加电场时,具有较大“活动”空间的 B 离子很容易进行位移而不会使周围氧骨架发生畸变。单位电场强度时的极化强度比较大。换言之,材料具有较大的介电常数和较大的 Curie-Weiss 常数。而在另一方面,对于具有较小“活动”空间的有序钙钛矿结构,B 离子不易进行位移,否则会使周围的氧八面体发生畸变,其结果是,材料就具有较小的电容率和 Curie-Weiss 常数。

• p. 647 •

弛豫铁电体呈现扩散相变的原因仍不十分清楚,然而“微观组分起伏”模型现仍为人们所接受(Känzig,1951;Rolov,1963;Uchino 等,1981)。考虑到 Känzig 区(为了构成这一共同现象 ——铁电性的最小尺寸区域)的大小是在 100 -1000 Å 范围内,无序钙钛矿化合物如 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 中 Mg^{2+} 和 Nb^{5+} 的分布呈现局部起伏。图 12-10 示出在 $A(B_{I\,1/2}B_{II\,1/2})O_3$ 型晶体中对离子的不同有序度计算出的组分起伏的计算机模拟。组分起伏即 B_I/B_{II} 之比 x 服从 Gaussian 误差分布。H. B. Krause 报道了用电子显微镜的方法观察到 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 的短程离子有序(Krause 等,1979)。图 12-11 示出的高分辨像揭示出有一些有序(离子有序)的“孤岛”,其尺寸为 20—50 Å,它们都有各自稍微不同的相变温度。

• p. 648 •

弛豫型铁电体的另一个重要特征是“介电弛豫”(电容率与频率的依赖关系),即其名

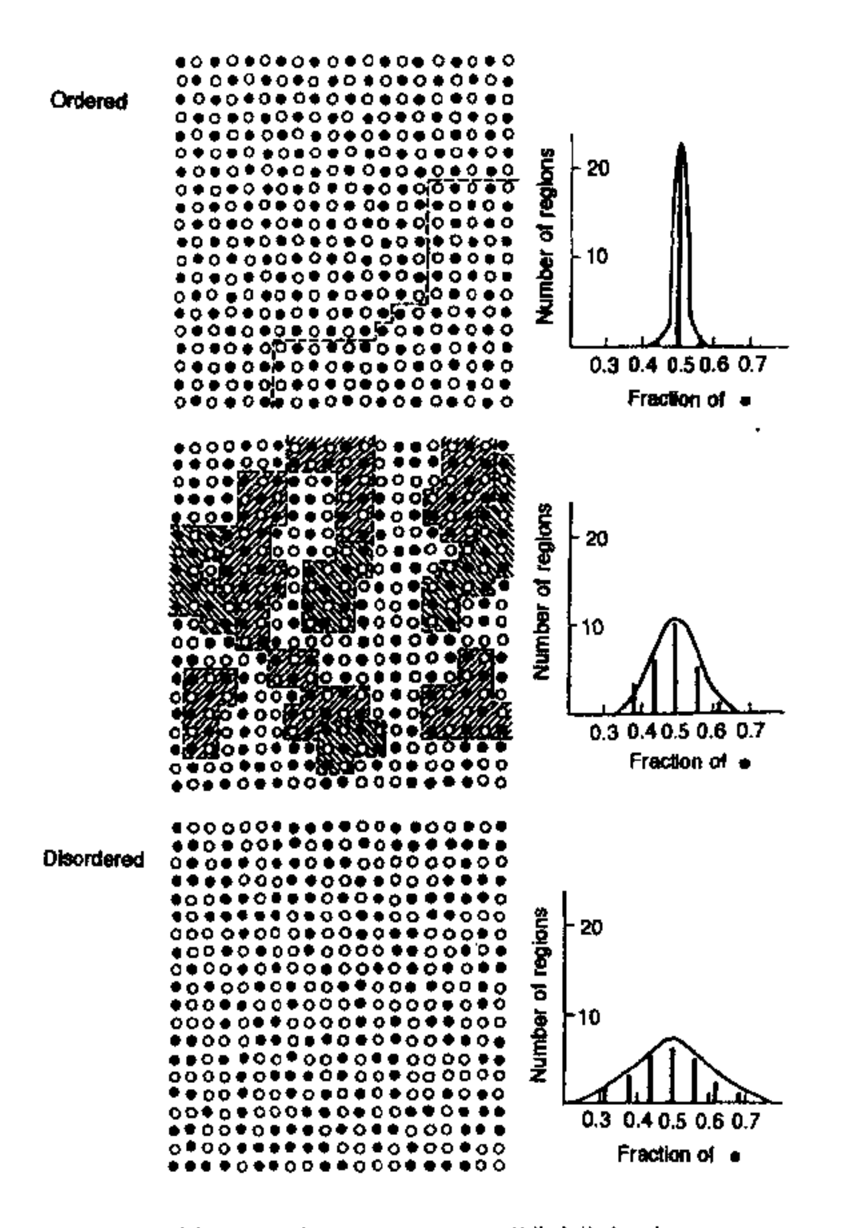


图 12-10 在 $A(B_{I1/2}B_{II1/2})O_3$ 型化合物中，对
不同离子有序度计算得组分起伏的计算机模拟

称的起源。$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 在不同频率下测得的电容率-温度依赖关系示于图 12-12 (Smolensky 等，1961)。由图可知，随着测试频率的增加，低温(铁电体)相的电容率降低而峰值温度移向高频区；这与正常的铁电体 $BaTiO_3$ 不同，后者的峰值温度几乎不随频率变化。这可能是由于离子无序排列(Skanavi 一型介电弛豫)(Skanavi 等，1958)造成的在局部畸变的钙钛矿原胞中的浅的复势阱再加上铁电相变现象而引起的。

12.2.2 多层电容器(MLC)

多层结构已发展成为电容器制造工艺的一个部分，其目的在于电路元件的集成化，图 12-13 示出了一片或多层电容器。其制作工艺是先把介质材料粉体与粘结剂混匀的浆料通过流涎工艺制得薄片，再在其上被覆 Pt 或 Ag－Pd 浆以形成电极，然后把十几层薄片

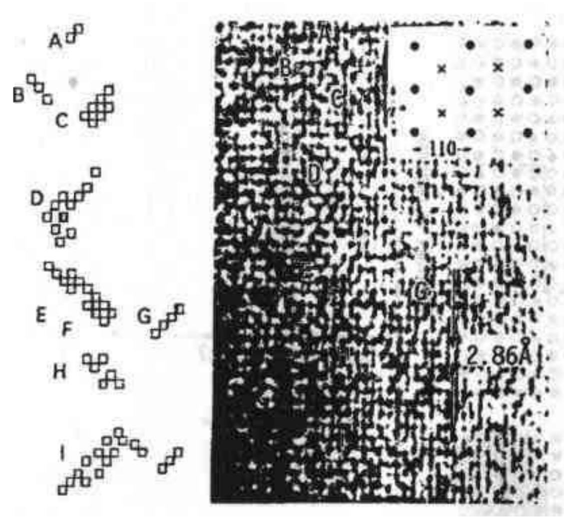


图 12-11　Pb$(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 单晶(110 面)的高分辨电子显微图像。注意有序离子的"孤岛",其尺寸为 20—50Å

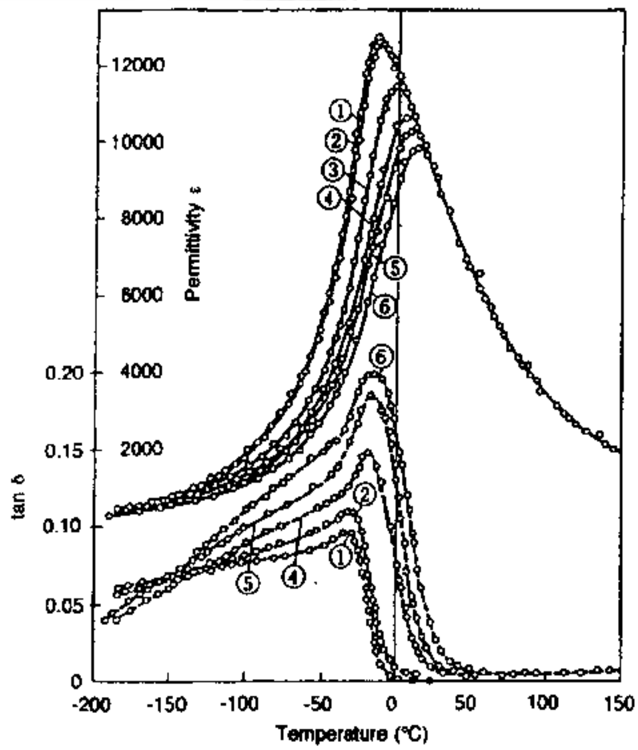


图 12-12　Pb$(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 在不同测试频率下的电容率及其随温度的变化。(1)0.4(kHz),(2)1kHz,(3)45kHz,(4)450kHz,(5)1500kHz,(6)4500kHz

叠在一起烧结而成。最后在其上印刷外电极,以使片状电容器与电路相联结。

• p. 649 •

12.3　热释电器件

12.3.1　温度/红外传感器

在温度传感器和红外光检测器中的热释电效应如果和压电谐振器的应用相结合,将

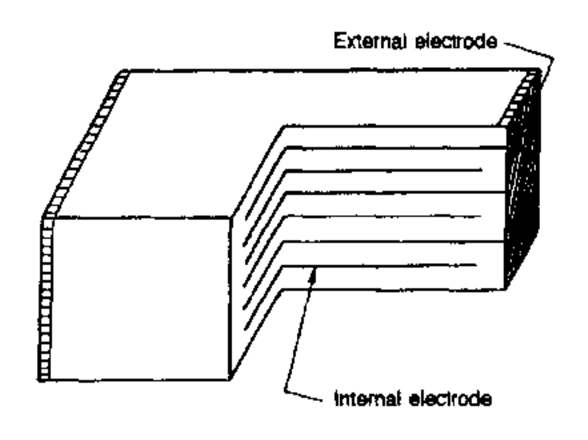


图 12-13　片式多层电容器的结构

促进电介质陶瓷的市场。

与其他红外传感材料（如半导体）相比，热释电传感器的优点在于：

(a)频率响应范围宽；

(b)可以在室温下使用；

(c)与其它温度传感器相比，响应快；

(d)不需要质量高级的陶瓷热释电传感器（如光学级的均匀性）。

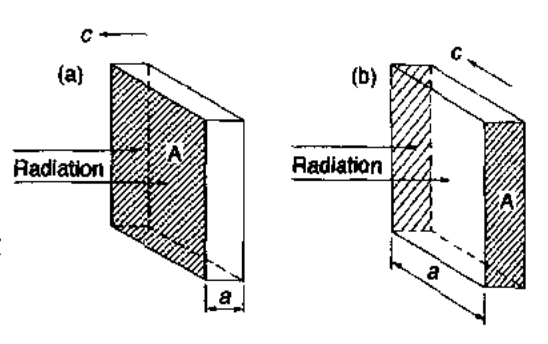


图 12-14　热释电探测器的常用的几何构型：(a)面电极；(b)边电极

热释电效应的原理在于测量其中因自发极化随温度变化而产生的电荷：

$$j = \partial \boldsymbol{P}_s/\partial t = (\partial \boldsymbol{P}_s/\partial T)(\partial T/\partial t) = p(\partial T/\partial t) \tag{12-19}$$

式中，p 是热释电系数。图 12-14 示出了热释电传感器中两种典型的电极排列方式。(a)面电极，此时极化方向与红外幅照方向平行，(b)边电极，此时极化方向与幅照方向垂直。前一种形式的效率比较高，但必须采用能制备出均匀的透明电极的先进工艺。

热释电传感器是一种把光能及热能转换成电能的装置，其效率或优值因子可以用下列几种方式来评估：p，p/c_p 或 $p/(c_p\varepsilon)$（c_p：比热）。这是因为在相同的加热情况下，C_p 较小的材料温度变化大；而对于一定的热释电荷量，ε（电容率）较小的材料可以产生较高的电压。

表 12-2 列出了几种热释电材料的优值因子。

表 12-2　不同热释电探测器材料的室温性能及它们用作探测器时的优值因子

材料	P $(\mathrm{nC\cdot cm^{-2}\cdot K^{-1}})$	$\varepsilon'/\varepsilon_0$	c_p $(\mathrm{J\cdot cm^{-3}\cdot K^{-1}})$	P/c_p $(\mathrm{nA\cdot cm\cdot W^{-1}})$	$P/(c_p\varepsilon)$ $(\mathrm{V\cdot cm^{-2}\cdot J^{-1}})$
TGS	30	50	1.7	17.8	4000
$LiTaO_3$	19	46	3.19	6.0	1470
$Sr_{1/2}Ba_{1/2}Nb_2O_6$	60	400	2.34	25.6	720
PLZT(6/80/20)	76	1000	2.57	29.9	340
PVF_2	3	11	2.4	1.3	1290

· p. 650 ·

Bhalla 等在 1981 年试图采用制备热释电陶瓷与有机聚合物的复合材料的方法来改善其特性参数。在此复合材料中，除了基本的热释电效应外，还有附加产生的次级效应，即由于陶瓷与有机聚合物的热膨胀不同而在两种材料之间产生的应力通过压电效应也会产生电荷。

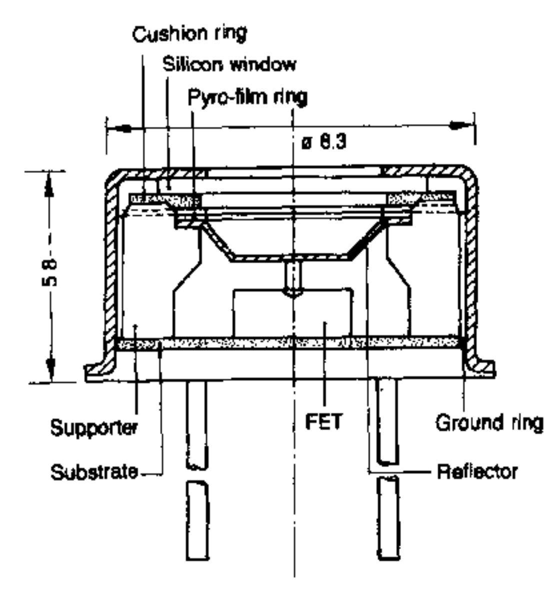


图 12-15 用聚合物的热释电红外传感器

图 12-15 示出了一个用有机聚合物的热释电红外传感器的典型结构。在实际应用中，要求热释电传感器与红外光(热线)断续器联用，因为电信号只在光照射或断射的那一瞬间才能被探测到，以前常用电磁马达作为光断续机构，最近由 Y. Kuwano 等(Shibata 等，1985)研制出压电双晶片断续器则可以促进热释电传感器的小型化[图(2-16)]。

12.3.2 红外成像传感器

图 12-17 示出了一个用热释电摄像管来直接观察热分布图像的实例(Taylor 等，1973)。从物体发出的光经锗透镜滤色后形成一束红外光再通过光断续器而聚焦到热释电靶板上，物体的温度分布反映在靶板上就成为电压分布。用普通的 TV 管发出的电子束照在靶板背面从而对其进行调制。

红外摄像管的缺点之一是长期使用后图像会退化，原因在于靶板上的热扩散。Pedder 提出“分立”式靶板设计方案来解决此扩散问题(Warner 等，1981)。图 12-18 示出了 D-TGS[氘化硫酸三甘肽，$(ND_2CD_2COOD_3)D_2SO_4$]靶板的显微结构，图 12-19 是在黑暗中拍摄的照片。

· p. 651 ·

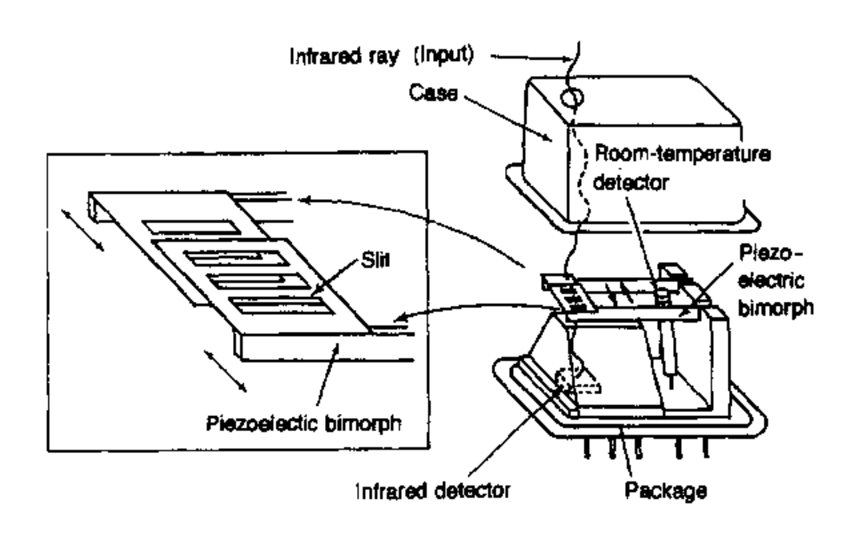
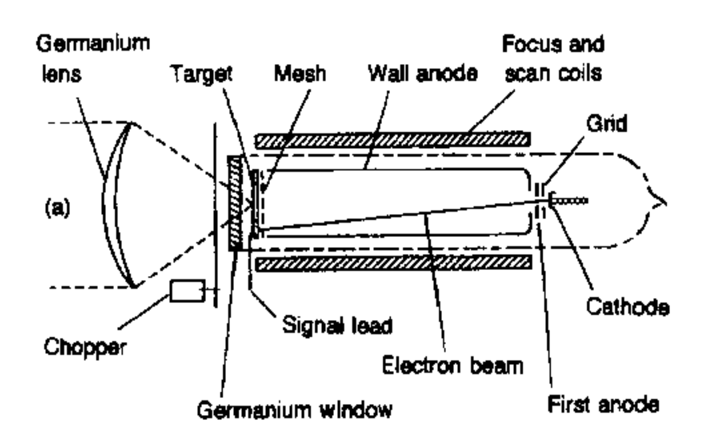


图 12-16 摇摆式热释电温度传感器



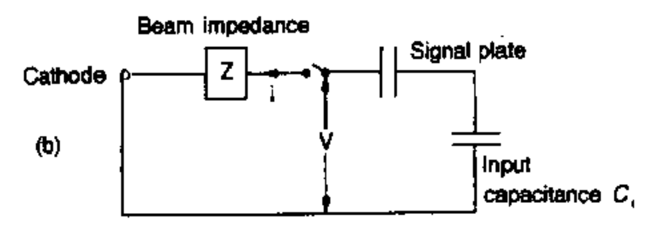


图 12-17 热释电摄像管(a)及其等效线路(b)

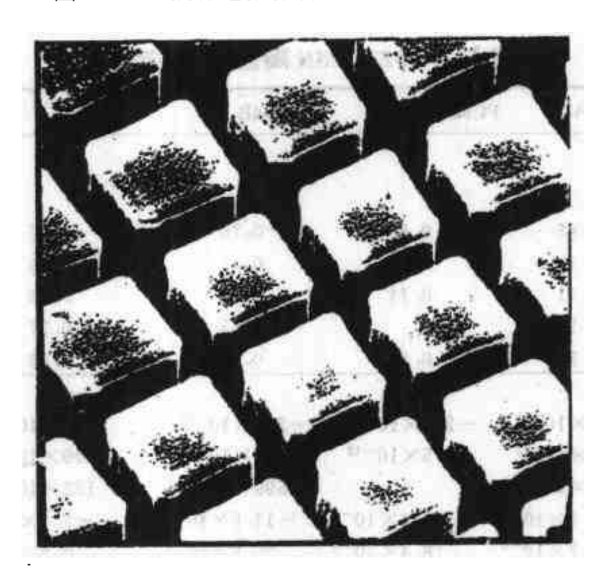


图 12-18 具有分立小块的红外成像靶板(19μm 宽 16μm,间隔 25μm)

12.4 压电器件

12.4.1 压电材料

早在 1950 年,钛酸钡($BaTiO_3$)就开始用于 Langevin 型压电振子。以后在美国国家标准局(NBS)(现称 NIST),人们发现在三方-四方相界附近的 PZT[$Pb(Zr,Ti)O_3$]的压电常数是 $BaTiO_3$ 的两倍(图 12-20)(Jaffe 等,1955)。再后来,人们广泛地研究了掺杂的改性

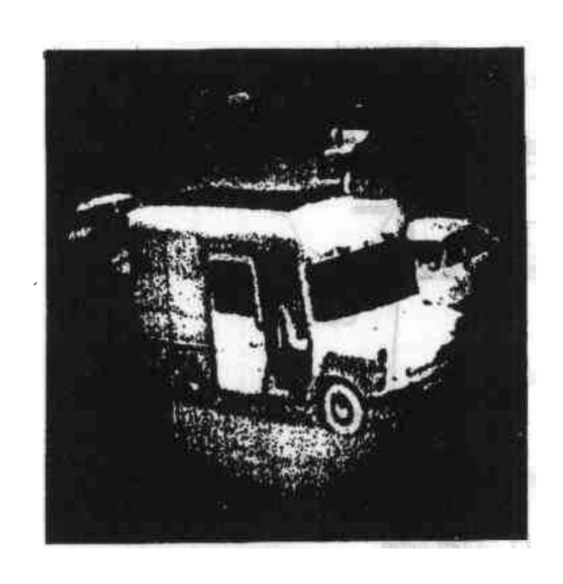



图 12-19 用热释电摄像管在黑夜中摄取的图像

PZT 及其与不同的钙钛矿化合物组成的三元系固溶体。这些第三组分是：$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$，$Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$，$Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$，$Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$，$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$，$Pb(Sb_{1/3}Sn_{1/2})O_3$，$Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$，$Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$。PZT 陶瓷的压电参数列于表 12-3。

表 12-3 PZT-PMN 陶瓷的机电参数[a]

	PCM-5A	PCM-33	PCM-4B	PCM-67	PCM-80
机电耦合系数					
k_p	0.65	0.65	0.70	0.32	0.58
k_{31}	0.38	0.39	0.43	0.19	0.35
k_{33}	0.71	0.74	0.72	0.48	0.69
k_{15}	0.70		0.63	0.37	0.64
k_t	0.50	0.50	0.50	0.40	0.47
压电常数					
d_{31}	-186×10^{-12}	-263×10^{-12}	-247×10^{-12}	-42×10^{-12}	-122×10^{12}
d_{33}	375×10^{-12}	575×10^{-12}	490×10^{-12}	109×10^{-12}	273×10^{-12}
d_{15}	579×10^{-12}		599×10^{-12}	131×10^{-12}	412×10^{-12}
g_{31}	-12.3×10^{-3}	-8.4×10^{-3}	-11.8×10^{-3}	-7.7×10^{3}	11.3×10^{-3}
g_{33}	-25.7×10^{-3}	18.4×10^{-3}	20.6×10^{-3}	19.8×10^{-3}	25.5×10^{-3}
g_{15}	33.9×10^{-3}		29.7×10^{-3}	24.7×10^{-3}	31.9×10^{-3}
电容率					
$\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$	1710	3530	2380	620	1210
$\varepsilon_{11}^{T}/\varepsilon_0$	1830	2740	2280	600	1460
损耗 D	1.50	2.30	1.40	0.64	0.64
弹性常数					
$1/S_{11}^{E}$	6.2×10^{10}	6.9×10^{10}	6.3×10^{10}	11.0×10^{10}	8.8×10^{10}
$1/S_{22}^{E}$	5.5×10^{10}	5.2×10^{10}	5.1×10^{10}	10.8×10^{10}	6.8×10^{10}
$1/S_{44}^{E}$	2.0×10^{10}		2.2×10^{10}	4.2×10^{10}	3.1×10^{10}
密度	7.7	7.7	7.8	7.7	7.9
机械品质因子 Q_m	60	50	64	3130	2080
居里温度(℃)	326	182	264	340	283

[a] 弹性常数 $1/s$：N/m^2；压电常数 d：m/V；g：V·m/N；损耗 D：%；密度 ρ：$10^3kg/m^3$。

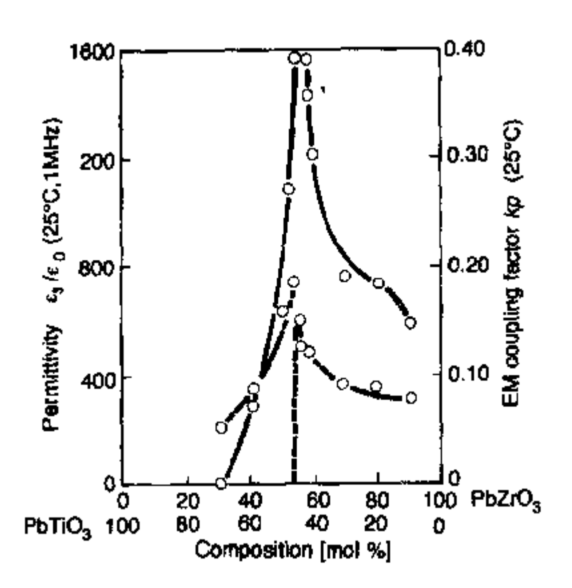


图 12-20 $PbZrO_3$-$PbTiO_3$ 陶瓷的电容率和径向机电耦合系数

• p. 652 •

对于多晶压电陶瓷来说，需要一极化工艺(施加强的直流电场)以使自发极化进行重排。极化后的陶瓷就会显示出压电效应，如同单晶那样(图 12-21)。

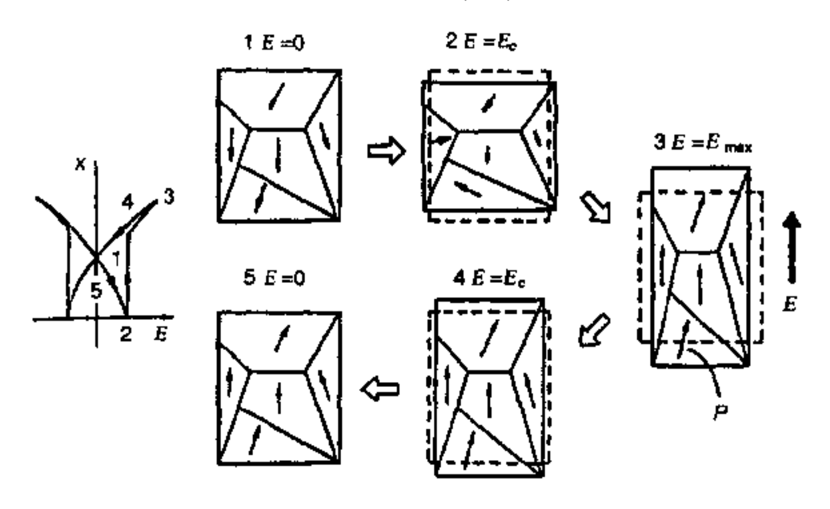


图 12-21 在铁电陶瓷中，因电畴转向而导致应变变化的示意图

人们发现有机聚合物也有压电性(Kawai，1969)。图 12-22 示出了聚偏氟乙烯(PVDF)的结构。有机压电材料有如下特点：

• p. 653 •

(a)小的压电 d 常数(用于驱动器)和大的 g 常数(用于传感器)；

(b)重量轻而弹性大，与水或人体的声阻抗匹配良好；

(c)低的机械品质因子 Q_m，可获得宽频带响应。

最近，压电陶瓷与有机聚合物组成的复合材料的发展引起了人们的注意，它具有优良的压电响应而又保持聚合物的机械可挠曲性。

• p. 654 •

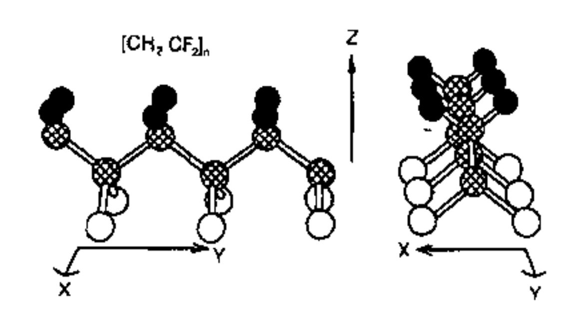


图 12-22　聚偏氟乙烯的结构(PVDF)

12.4.2　压电谐振

对压电材料施加电场时，会产生形变(ΔL)或应变($\Delta L/L$)。若电场是交变的，那么就会产生机械振动。如果把驱动频率调节成器件的机械谐振频率，那么就会产生大的谐振应变。这一现象可以理解成因输入能量的积累而导致的应变放大，并称之为"压电谐振"(或压电共振)。压电谐振对于制备能阱器件和驱动器等是非常有用的。理论分析将如下所述。

如果施加的电场和产生的应力不大，那么应力 x 和电位移 D 可用下列方程式来表示：

$$x_i = s_{ij}^E X_j + d_{mi} E_m$$

$$(i,j = 1,2,\cdots\cdots,6; m,k = 1,2,3) \tag{12-20}$$

$$D_m = d_{mi} X_i + \epsilon_{mk}^X E_k \tag{12-21}$$

这些就是所谓的压电方程，对于具有最低对称性的三斜晶体而言，独立参数的数目分别是：s_{ij}^E有 21 个，d_{mi}有 18 个，ϵ_{mk}^X有 6 个。独立参数的数目随结晶对称性的增加而减少。至于多晶陶瓷，极化轴通常以 Z 轴表示，对于 Z 轴而言，陶瓷是各向同性的(点群 $C_{\infty v}$(∞m))。角标非零字符的参数有 10 个($s_{11}^E, s_{12}^E, s_{13}^E, s_{33}^E, s_{44}^E, d_{31}, d_{33}, d_{15}, \epsilon_{11}^X$和 ϵ_{33}^X)。

其次，另一压电参数是机电耦合系数 k，相应于机电换能器的效率。压电振子的内能是机械能 $U_M(=\int x\mathrm{d}X)$和电能 $U_E(=\int D\mathrm{d}E)$的总和。U 的计算如下所示，呈线性关系时可以用方程(12-20)和(12-21)(代入方程 12-22)。

$$U = U_M + U_E = \tag{12-22}$$

$$\left(\frac{1}{2}\sum_{i,j} s_{ij}^E X_j X_i + \frac{1}{2}\sum_{m,i} d_{mi} E_m X_i\right)$$

$$+\left(\frac{1}{2}\sum_{i,l} d_{mi} X_i E_m + \frac{1}{2}\sum_{k,m} \epsilon_{mk}^X E_k E_m\right)$$

S 项和 ϵ 项分别代表单纯的机械能和电能(U_{MM}和 U_{EE})，d 项表示通过压电效应由机械能转换成的电能或反之。耦合系数 k 可用下式来定义：

$$k = U_{ME}/\sqrt{U_{MM} \cdot U_{EE}} \tag{12-23}$$

k 值随振动模式而变(即使在同一陶瓷样品中)，并且有正值和负值(见表 12-4)。

• p. 655 •

现在来看一下一块压电陶瓷板的横向机械振动，如图 12-23 所示。如果极化是沿 Z-

方向而 x-y 面是电极面，那末沿 x 方向的振动可以用下列动力学方程来表达：

表 12-4　各种形状的谐振器及其机电耦合系数

	耦合系数	弹性条件	振子形状	定义
a	k_{31}	$X_1 \neq 0, X_2 = X_3 = 0$ $x_1 \neq 0, x_2 \neq 0, x_3 \neq 0$		$\dfrac{d_{31}}{\sqrt{s_{11}^E \varepsilon_{33}^X}}$
b	k_{33}	$X_1 = X_2 = 0, X_3 \neq 0$ $x_1 = x_2 \neq 0, x_3 \neq 0$		$\dfrac{d_{33}}{\sqrt{\varepsilon_{33}^X s_{33}^E}}$
c	k_p	$X_1 = X_2 \neq 0, X_3 = 0$ $x_1 = x_2 \neq 0, x_3 \neq 0$		$k_{31}\sqrt{\dfrac{2}{1-\sigma}}$
d	k_t	$X_1 = X_2 = 0, X_3 \neq 0$ $x_1, x_2 = 0, x_3 \neq 0$		$k_{33}\sqrt{\dfrac{\varepsilon_{33}^x}{c_{33}^D}}$
e	k_p'	$X_1 = X_2 \neq 0, X_3 \neq 0$ $x_1 = x_2 \neq 0, x_3 = 0$		$\dfrac{k_p - A k_{33}}{\sqrt{1-A^2}\sqrt{1-k_{33}^2}}$
f	k_{31}'	$X_1 \neq 0, X_2 \neq 0, X_3 = 0$ $x_1 \neq 0, x_2 = 0, x_3 \neq 0$		$\dfrac{k_{31}}{\sqrt{1-k_{31}^2}}\sqrt{\dfrac{1+\sigma}{1-\sigma}}$
g	k_{31}''	$X_1 \neq 0, X_2 = 0, X_3 \neq 0$ $x_1 \neq 0, x_2 \neq 0, x_3 = 0$		$\dfrac{k_{31} - B k_{33}}{\sqrt{1-k_{33}^2}}$
h	k_{33}'''	$X_1 \neq 0, X_2 \neq 0, X_3 \neq 0$ $x_1 \neq 0, x_2 = 0, x_3 = 0$		$\dfrac{\sqrt{\dfrac{(k_p - A k_{33})^2}{1-A^2} - (k_{31} - B k_{33})^2}}{1 - k_{31}^2 - (k_{31} - B k_{33})^2}$
i	k_{33}'	$X_1 \neq 0, X_2 = 0, X_3 \neq 0$ $x_1 = 0, x_2 \neq 0, x_3 \neq 0$		$\dfrac{k_{33} - B k_{31}}{\sqrt{(1-B^2)(1-k_{31}^2)}}$
j	$k_{24} = k_{15}$	$X_1 = X_2 = X_3 = 0, X_4 \neq 0$ $x_1 = x_2 = x_3 = 0, x_4 \neq 0$		$\dfrac{d_{15}}{\sqrt{\varepsilon_{11}^X s_{44}^E}}$

$$A = \frac{\sqrt{2}\, s_{13}^{\mathrm{E}}}{\sqrt{s_{33}^{\mathrm{E}}(s_{11}^{\mathrm{E}} + s_{12}^{\mathrm{E}})}}, B = \frac{s_{13}^{\mathrm{E}}}{\sqrt{s_{11}^{\mathrm{E}} s_{33}^{\mathrm{E}}}}$$

$$(\partial^2 u/\partial t^2) = F = (\partial X_{11}/\partial x) + (\partial X_{12}/\partial y) + (\partial X_{13}/\partial z) \tag{12-24}$$

式中，u 是陶瓷板中一小体积单元沿 x 方向的位移。应力、电场（只有 E_z 存在）和诱导应变之间的关系可以变成

• p. 656 •

$$x_1 = s_{11}^{\mathrm{E}} X_1 + s_{12}^{\mathrm{E}} X_2 + s_{13}^{\mathrm{E}} X_3 + d_{31} E_z$$
$$x_2 = s_{12}^{\mathrm{E}} X_1 + s_{11}^{\mathrm{E}} X_2 + s_{13}^{\mathrm{E}} X_3 + d_{31} E_z$$
$$x_3 = s_{13}^{\mathrm{E}} X_1 + s_{13}^{\mathrm{E}} X_2 + s_{33}^{\mathrm{E}} X_3 + d_{33} E_z$$

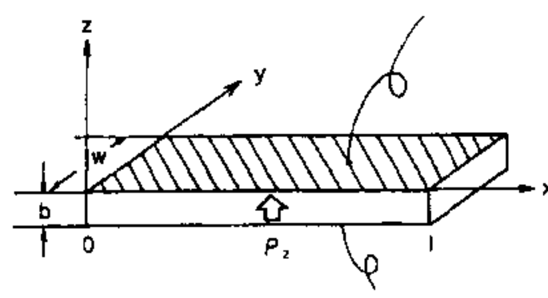


图 12-23 矩形板中的横向振动

$$x_4 = s_{44}^E X_4$$
$$x_5 = s_{44}^E X_5 \qquad (12\text{-}25)$$
$$x_6 = 2(s_{11}^E - s_{12}^E) X_6$$

当板非常长且薄时，可以认为在板上的 X_2 和 X_3 等于零。由于电场 E_Z 不会引起剪切应力，方程(12-25)可以化简为

$$X_1 = x_1/s_{11}^E - (d_{31}/s_{11}^E)E_z \qquad (12\text{-}26)$$

把(12-26)式代入(12-24)式，并令 $x_1 = \partial u/\partial x$ 和 $\partial E_z/\partial x = 0$(因为每一电极上是等电位的)，就得一简谐振动方程：

$$-\omega^2 \rho s_{11}^E u = \partial^2 u/\partial x^2 \qquad (12\text{-}27)$$

ω 是驱动电场的角频率，ρ 是密度。把通解 $u = u_1(x)e^{j\omega t} + u_2(x)e^{-j\omega t}$ 代入(12-26)式，同时边界条件为：在 $X=0$ 及 L(样品长度)处 $X_1=0$，则可得下解：

$$\partial u/\partial x = x_1 = d_{31}E_z[\sin\omega(L-x)/v + \sin(\omega x/v)]/\sin(\omega L/v) \qquad (12\text{-}28)$$

式中，v 是压电陶瓷的声速，其值可由下式得出：

$$v = 1/\sqrt{\rho s_{11}^E} \qquad (12\text{-}29)$$

当样品是作为电气元件——如滤波器或振子来使用时，电阻抗[(施加电压/产生的电流)之比]就会起重要的作用。可以用表面电荷的增量，即 $\partial D_3/\partial t$ 来描述流入样品的电流，而总电流可以写成：

$$i = j\omega w\int_0^L D_3 \mathrm{d}x = j\omega w\int_0^L\left[\left(\varepsilon_{33}^X - \frac{d_{31}^2}{s_{11}^E}\right)E_z + \frac{d_{31}}{s_{11}^E}x_1\right]\mathrm{d}x \qquad (12\text{-}30)$$

用方程(12-28)式，处于机械自由状态的样品的导纳可以按下式来计算：

$$\frac{1}{z} = \frac{i}{V} = \frac{i}{E_z t} = \frac{j\omega w L}{t}\varepsilon_{33}^{LC}\left[1 + \frac{d_{31}^2}{\varepsilon_{33}^{LC}s_{11}^E}\left(\frac{\tan[\omega L/(2v)]}{\omega L/(2v)}\right)\right] \qquad (12\text{-}31)$$

式中，w 是样品宽度、L 是长度、t 是厚度，v 是施加的电压，ε_{33}^{LC} 是纵向受夹样品的电容率，可由下式得出：

$$\varepsilon_{33}^{LC} = \varepsilon_{33}^X - (d_{31}^2/s_{11}^E) \qquad (12\text{-}32)$$

当导纳变为无穷大或阻抗为零时发生压电谐振。谐振频率 f_R 可按(12-31)式来计算[1]，而基波频率可按下式得到：

$$f_R = v/(2L) = 1/(2L\sqrt{\rho s_{11}^E}) \qquad (12\text{-}33)$$

反之，当导呐为零或阻抗为无穷大时；产生反谐振状态

$$\frac{\omega_A L}{2v}\cot\frac{\omega_A L}{2v} = -\frac{d_{31}^2}{\varepsilon_{33}^{LC}s_{11}^E} = -\frac{k_{31}^2}{1-k_{31}^2} \qquad (12\text{-}34)$$

最终的转换效应可用下式表示

$$k_{31} = \frac{1}{2}d_{31}E_z X_1\Big/\left(\frac{1}{2}\sqrt{s_{11}^E X_1^2 \varepsilon_{33}^X E_z^2}\right) = d_{31}/\sqrt{s_{11}^E\varepsilon_{33}^X} \qquad (12\text{-}35)$$

---

1) (12-31)式中无 f_R。——译者注

谐振和反谐振态可用下列模型直观地表述：在一个高机电耦合(即 $k=1$)的材料中，谐振与反谐振分别出现在 $\tan[\omega L/(2v)]=\infty$ 或 0，即 $\omega L/(2v)=\left(m-\frac{1}{2}\right)\pi$ 或 $m\pi$(m＝整数)处，在每一状态下的应变 x_1 的幅度分布[由(12-28)式计算得]示于图 12-24。在谐振状态，应变幅度大、电容变化大，同时电流容易流入器件。反之，在反谐振状态，器件中激励出的应变在总体上是互相抵消的，没有电容变化，电流也不易流入样品。

· p. 657 ·

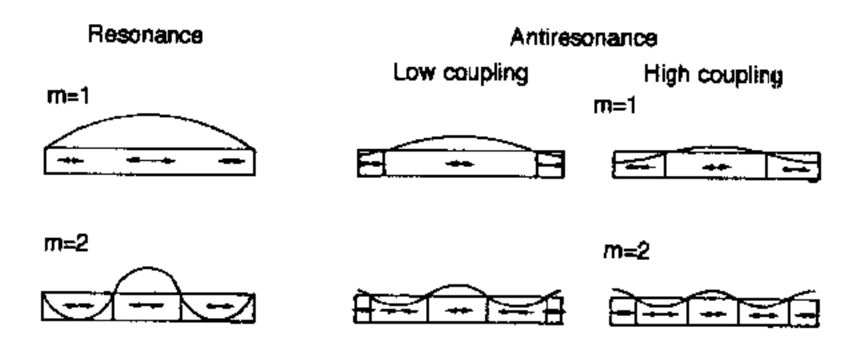


图 12-24[1] 谐振和反谐振状态时的应变

在一般情况下，$k_{31}\approx 0.3$，反谐振态会偏离上述的模式而变为接近谐振模式。低耦合材料处于反谐振态时，因尺寸变化而引起的电容变化会完全被静电容充电所需的电流所补偿。

一般来说，样品的声速 v 最初可以由谐振频率 f_R 计算而得，然后再用 v 值和反谐振频率 f_A 并利用(12-34)式计算出机电耦合系数 k_{31}。特别对于低耦合(系数)压电材料来说，可以用下列近似式来计算 k_{31}：

$$k_{31}/(1-k_{31}^2)=\frac{\pi^2}{4}(\Delta f/f_R)\quad(\Delta f=f_A-f_R)\tag{12-36}$$

12.4.3 压电变压器

压电陶瓷的基本应用是气体点火器。对压电陶瓷施加机械应力时产生的高电压会引起火花并点燃气体(图 12-25)。施加机械力的方式有两种：一种是突然施加，另一种是连续增加。

当输入端和输出端位于同一压电器件上，而且通过振动能量的转换而改变输入/输出端的电压比，这种器件就称之谓“压电变压器”。这是 C. A. Rosen 等提出的(Rosen，1957)，目前已研制成多种类型的变压器。图 12-26 示出了压电变压器的基本结构：由两个不同的极化部分共存于同一压电板。当该压电板上有一波长等于样品长度的驻波时，波的半波长部分正好位于样品的输入部分(l_1)和输出部分(l_2)。空载时的升压比 r 可由(12-37)式计算得到。升压比 r 随(l_2/t)的增加而增加。

· p. 658 ·

$$r=\frac{4}{\pi^2}k_{31}k_{33}Q_m\frac{l_2}{t}\frac{2\sqrt{s_{33}^E/s_{11}^E}}{1+\sqrt{s_{33}^D/s_{11}^E}}\tag{12-37}$$

1) 在有关的专业书本中，这是应力分布图。——译者注

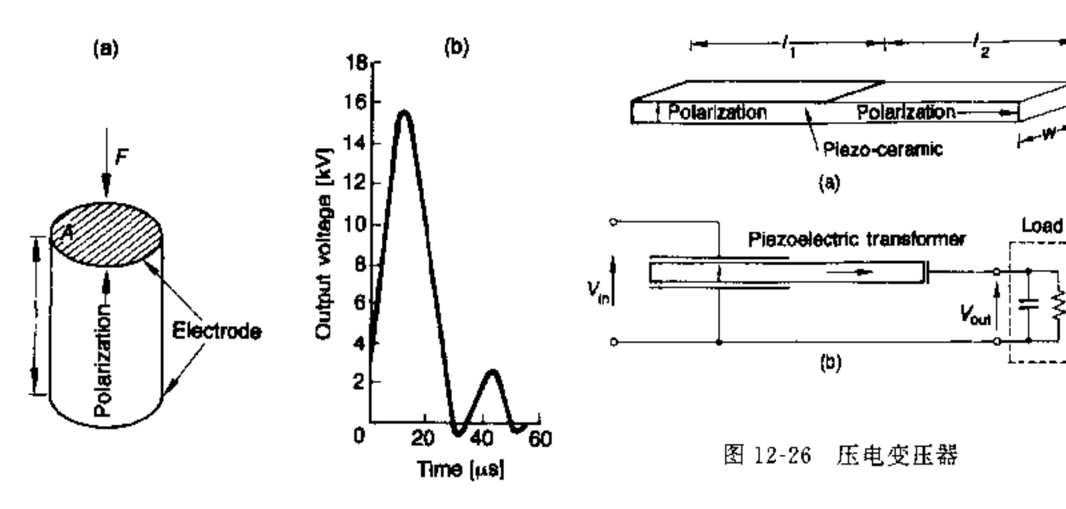


图 12-25 (a)气体点火器;(b)输出电压

图 12-26 压电变压器

压电变压器率先在彩色电视机中获得应用是由于其体积比传统的电磁线圈式变压器紧凑。

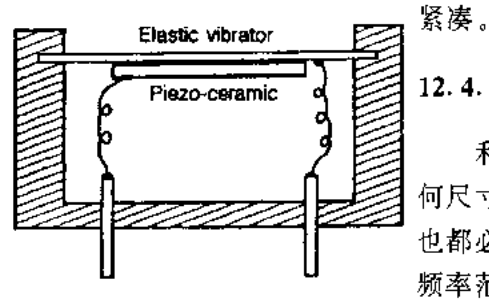


图 12-27 压电蜂鸣器

12.4.4 压电振子

利用机械振动的器件如滤波器或振荡器,器件的几何尺寸和形状是非常重要的,同时振动模式和陶瓷材料也都必须考虑。尺寸(大小)为厘米级的样品的弯曲振动频率范围是100~1000Hz,比厚度振动频率(100kHz)低得多。用于这类振子的压电陶瓷应该具有高的机械品质因子(Q_m),而不是大的压电常数 d,即宁可使用"硬"性压电陶瓷。

对于扬声器或蜂鸣器,人类能听得见的音频器件,其谐振频率是十分低的(kHz 范围)。又如两块压电陶瓷片粘合在一起的双晶片和压电音叉——它是由压电器件和金属叉组合而成的。图12-27示出压电蜂鸣器的结构,其特点是电功率效率高,尺寸小且寿命长。

12.4.5 超声换能器

目前超声波的应用领域是广泛的。声源由压电陶瓷构成,也可以用磁致伸缩材料。压电陶瓷与磁致伸缩材料相比,在效率上和尺寸上都具有优越性。特别是具有高 Q_m 的"硬"性压电陶瓷更可取。为了便于声能的传播,通常使用液体介质。超声清洗以及可进行短距离遥控的压电扩音机已在工厂广泛使用,而超声扫描探测器则在医用电子学中得以应用。

12.4.6 声表面波器件

声表面波(SAW)滤波器因其优良的延时特性而用于彩色电视机的中频图像传输信号。SAW 滤波器的基本结构示于图 12-28。由图可见:在压电晶体上安置了一对叉指式电极。在输入一侧电极上产生的表面波沿晶体表面传播并以电信号的形式为输出一侧所接

收。这器件作为高频滤波器是非常有用的。

• p. 659 •

现在有四种材料可用于 SAW 器件，它们是：Pb (Zr，Ti)O_3 (PZT) 基陶瓷，ZnO 薄膜，$LiNbO_3$ 和 $LiTaO_3$ 单晶，其性能参数列于表 12-5。首要考虑的是频率的温度系数要小，而这是由其声速的温度系数和热膨胀的总和来决定的。

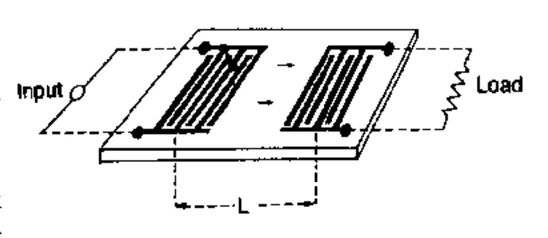


图 12-28 SAW 滤波器的基本结构

表 12-5 SAW 滤波器基板材料的特性参数

	$LiTaO_3$ (X-112°Y)	$LiNbO_3$ (128°Y)	PZT[a]	ZnO
SAW 声速 (m/s)	3295	3960	2430	3150
耦合系数 (k^2,%)	0.7	6.0	2.9	0.6
频率温度系数 ($\times 10^{-6}$/℃)	−31	−78	−17	−15
电容率 (ε_s)	47.9	57.2	350	8.84
居里点 (T_c, ℃)	618	1210	300	1200

[a] $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbZrO_3$-$PbTiO_3$.

当采用多晶陶瓷时，材料必须无气孔且均匀性好。样品还必须具有良好的重复性，这就要求采用先进的精细陶瓷制备工艺。

12.4.7 压电驱动器

近年来，对于新型的位移元件——特别是用于光学、精密机床及微型马达等领域——的需求量迅速增长。目前，一些光学设备如激光器和照相机的加工精确性及半导体芯片加工过程中的定位精确性已提高到微米级及亚微米级的要求。对可靠性好的微型定位器的需求已激励起一股发展陶瓷驱动器的浪潮，陶瓷驱动器的原理是电场诱导应变。

作驱动器应用时，在材料上必须施加大的电场(≈1kV/mm)才能产生大的应力(≈10MPa)和应变($\Delta l/l \approx 10^{-3}$)。因此，除了足够大的电致伸缩响应外，材料还需具备优良的电绝缘强度和机械韧性。

锆钛酸铅(PZT)基陶瓷是目前压电陶瓷应用中的基本材料(Furuta 等，1986)。(Pb，La)(Zr，Tr)O_3(PLZT)(7/62/38)化合物是其中之一。该组分的应变曲线示于图 12-29(a)。当施加一小电场时，诱导出的应变与电场近似成线性关系。而当电场增加时(即约大于100V/mm)，应变曲线会偏离直线同时出现明显的滞后现象，这是由于极化反转的缘故。这就限制了这类材料在驱动器中的应用，后者要求线性、无滞后的响应。

以前认为电致伸缩只是机电耦合的二级现象，是微不足道的，因此从实用角度出发并不对其进行研究。然而，最近 PMN[铌镁酸铅，$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$]-基陶瓷的研究和发展(Cross 等，1980)已经激起了这类电致伸缩材料在此领域应用的新的兴趣。PMN 基陶瓷呈现出大的应变，其值可达 0.1%(即 1cm 的样品可以伸长达 10μm)。这类材料另一个诱

人的特点是几乎没有滞后现象[图 12-29(b)]。

• p. 660 •

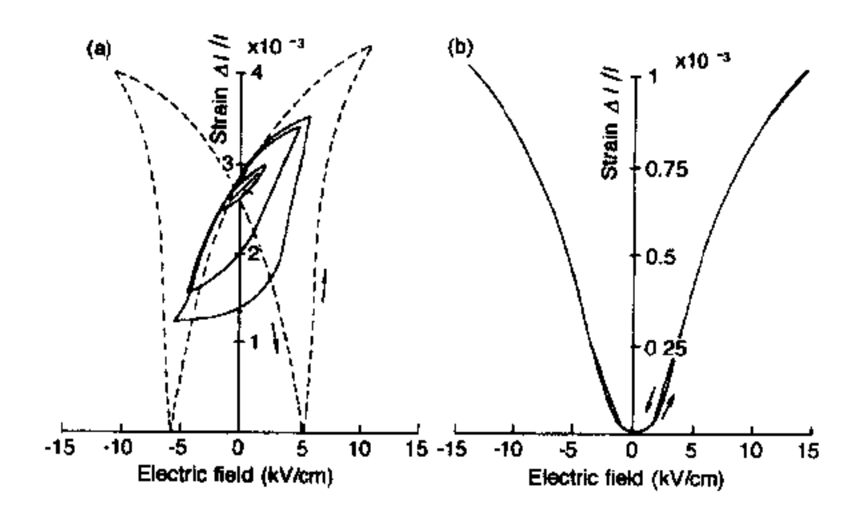


图 12-29 电场诱导陶瓷中的应变。(a)压电材料,PLZT(7/62/38);(b)电致伸缩材料,$0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.1PbTiO_3$

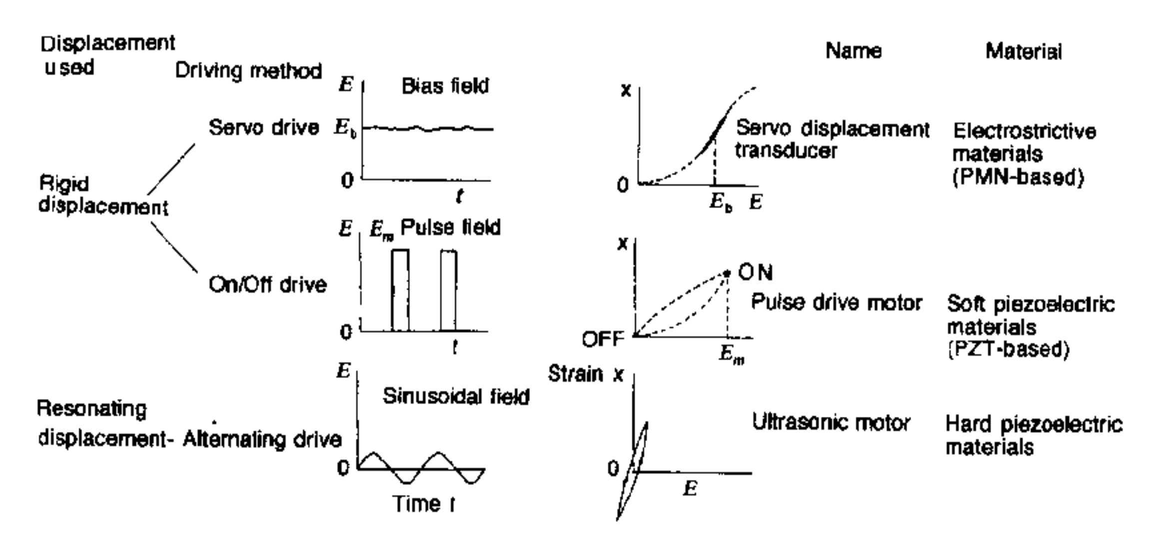


图 12-30 压电/电致伸缩驱动器的分类。E:电场;x:应变

压电/电致伸缩驱动器按施加到器件上的激励电场的类型及电场诱导应变的性质而可以分为两大类(图 12-30)。(1)刚性位移器件,其中诱导出的应变与施加的直流 DC 电场方向一致;(2)谐振应变器件,此时机械谐振是由交流 AC 电场激励的。第一类微位移器又可以分为两种:(1)伺服位移换能器,藉助定位检测信号通过反馈系统对其进行控制;(2)脉冲激励马达,用一简单的通/断开关式装置对其进行控制(Uchino,1986)。最近又提出一种驱动器,这种称为飞行驱动器的操作原理是:藉助一个开/关压电机构来猛烈撞击一钢球,这类似于一种弹球游戏机器。

• p. 661 •

上述三类器件对所用的材料有不同的性能要求,因此对于每一应用最好有其特定的

材料。例如超声马达，要求采用传统的具有高机械 Q 值的"硬性"压电陶瓷，而伺服位移换能器不能有应变滞后，因此这种系统就要用PMN基电致伸缩材料。脉冲激励马达要求低电容率材料，目的在于要求响应快，而不是滞后小，因此"软性"压电陶瓷是最适宜于此应用[1]。

在以下各节将以三种典型的应用作为例子来进行讨论。

12.4.7.1 可变形镜

在光学信息处理领域，变形镜是用来控制入射光波的相位的。根据需要可以把变形镜做成凸形或凹形。这类镜子是观察望远镜中的辅助装置，它可以非常有效地纠正因气流波动而引起的图像变形。

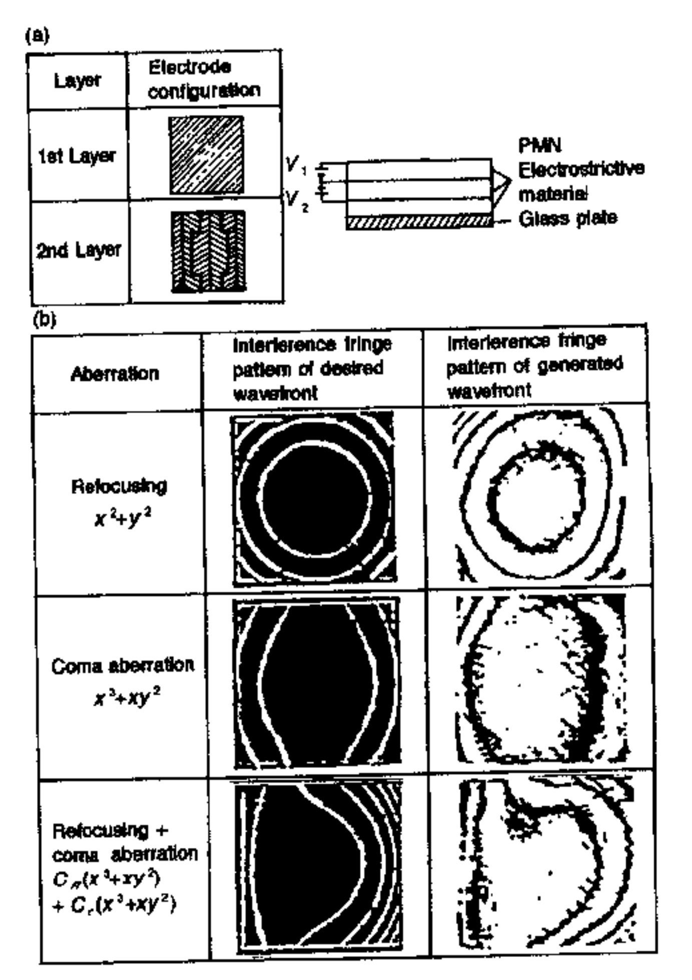


图 12-31 (a)多层双晶片式变形镜的结构；(b)波前的实际控制

图 12-31(Sato 等，1982)所示是多层二维双晶片式变形镜，其操作原理类似于双金属片装置——由两片具有不同热膨胀系数的金属片粘合而成。随着温度的变化，金属片将发生弯曲。当三层电致伸缩陶瓷(PMN)薄片与镜子一面的弹性片粘合在一起时，镜子表面不同的变形方式与PMN层中产生的应变相对应。形变特征是由电极图案及外加电场的分布来决定的。试验装置是这样设计的：第一层具有均一的电极图案，可以产生球形形变(即重聚焦)；第二层的电极是由六个精细分割部份组成，它可以校正像差。

12.4.7.2 击打触针式打印机

在目前使用的各类打印设备中，最常使用的是触针式打印机。由这种打印机打出的字母最初是由 9×9 个点组成。打印色带被多股线阵连续击打。打印机的草图示于图12-32(a)(Yano 等，1984)。

基本的驱动器具有多层结构，它由约100层压电陶瓷薄片叠成。作此特殊应用的多层式结构的优点在于驱动电压低、位移大、且机电换能效率高。驱动器安装在一特殊设计的

1) 但是"软性"压电陶瓷一般具有较高的电容率。——译者注

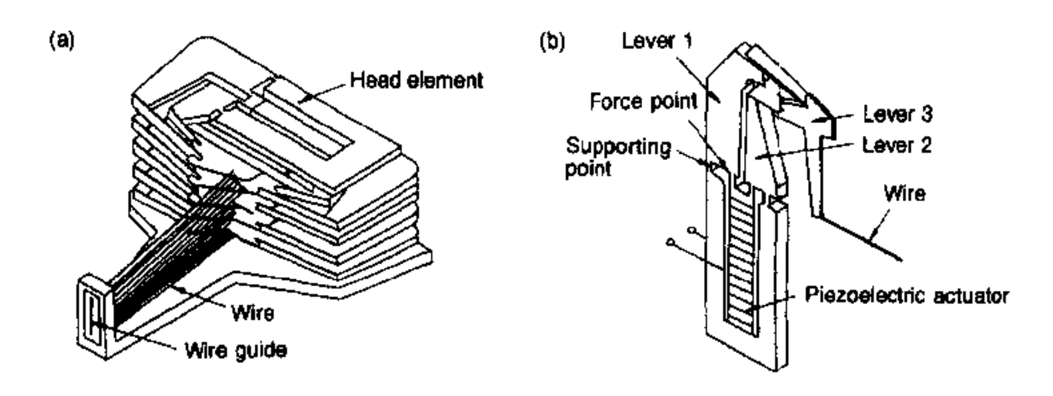


图 12-32 (a)打印机头的结构；(b)不同型式压电打印机头的机构

位移增大组合机构[图 12-32(b)]中并驱动顶端的打印针尖。这一特殊的放大机构是由独石式绞链杠杆组成，其放大倍数为 30，放大后的位移可达 300μm，能量转换效率超过 50%。

• p. 662 •

与传统的电磁式打印机相比，压电击打式打印机的优点在于：(1)打印速度可以提高一个数量级；(2)能耗可以降低一个数量级；(3)打印噪音可以减小，因为该装置不会发热，因此可以用一个全封闭的声音屏蔽罩。

12.4.7.3 *超声马达*

人们曾试图研制高功率超声振子来替代传统的电磁式马达。最近正在研制两类驱动器特别适宜此应用：一类是振动耦合式；另一类是表面波式(Akiyama，1986)。

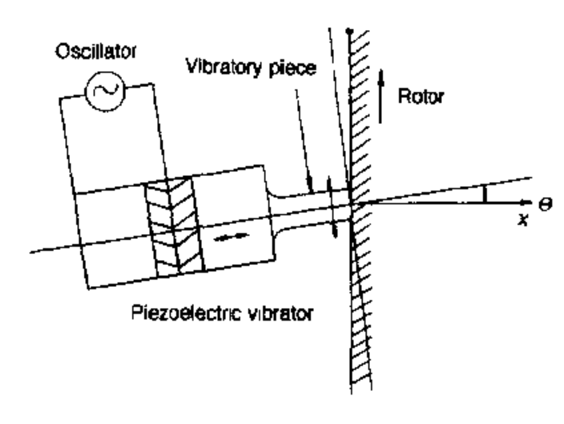


图 12-33 振动耦合器式超声马达的基本结构

振动耦合器的基本设计示于图 12-33。Langevin 型压电振子的振动块终端会产生一扁平椭圆运动轨迹。当它与转子呈一小角度相联时，振动块就会产生旋转扭矩。

• p. 663 •

然而这种简单的设计有几个缺点。首先是联结部分的机械摩擦会产生转子的磨损；其次是转动方向不能控制——顺时针方向和逆时针方向都不能控制，这是这一装置最严重的两个问题，摩擦问题可以用下述方式得以缓和：稳妥地调节振动簧片与转子间的压力以尽可能减小运转时的滑动。图 12-34 所示是这种改进装置的草图(Kumada，1985)。当转速为 600r/min 时，该马达的性能超过转矩为 13kgf • cm(≈1.3N • m)的通用电磁式马达的性能，能量转换效率高达 80%。

• p. 664 •

另一种马达是利用表面波振动。该装置的操作原理示于图 12-35。藉助于由压电材料产生的弹性行波，使与弹性体的"波纹"表面相连接物的滑块按图所示的方向行进。这种方式的马达可以是线性的也可以是旋转式的。表面波旋转式马达的结构示于图 12-36。虽然

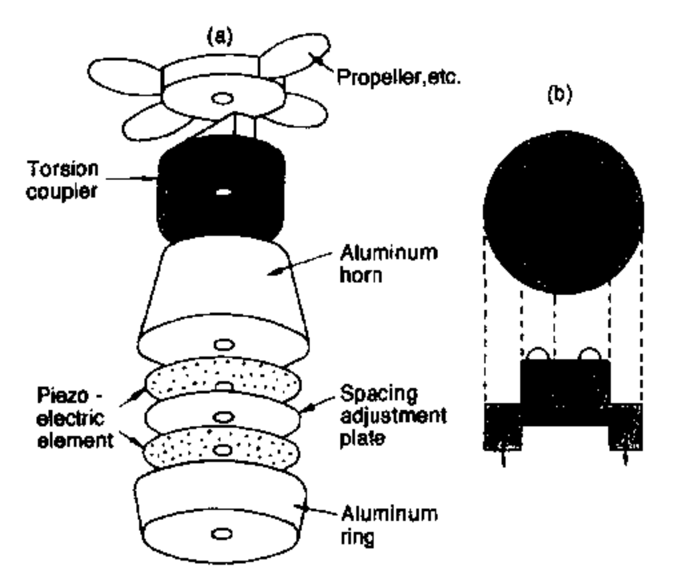


图 12-34　采用扭转耦合的超声马达　(a)及旋转振动耦合器的草图(b)

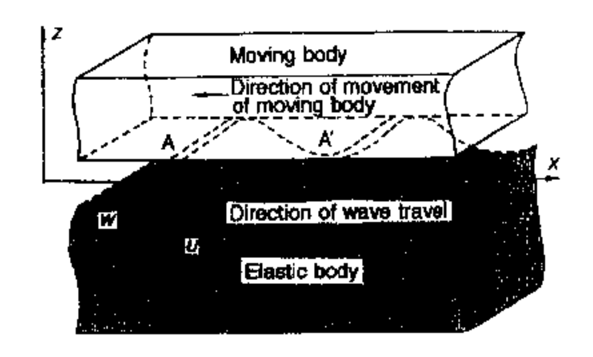


图 12-35　表面波线性马达的操作原理(在弹性体上激励出的横向行波)

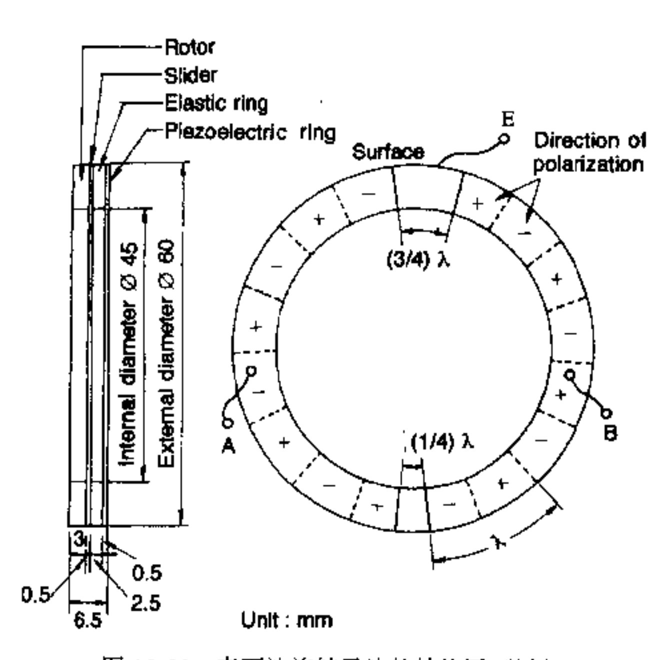


图 12 36　表面波旋转马达的结构图(举例)

表面波马达与振动-耦合式相比，具有效率低(30%)、转矩小(0.5kgf·cm)等缺点，但是其优越性在于首先它在两个方向都能转动，其次是它的薄形结构可适用于电视(VTR)或电影摄像机中用作自动聚焦装置。

12.5 电光器件

1960年人们发现了铁电体的非线性极化性能，同时对各种不同的电光和光参量器件也进行了研制。然而问题仍在于制备高质量的光学均匀性好的单晶有一定的困难，此外性能达到某一水平时的价格也不菲。

12.5.1 透明电光陶瓷

·p.665·

铁电陶瓷若能烧结成无气孔而透明的状态，那末即使它具有多晶显微结构，它仍呈现出电光效应。最熟悉的材料是(Pb,La)(Zr,Ti)O_3系统陶瓷(PLZT)。在从可见至红外的某一段波长范围内它都具有优良的透光性，此外在施加电场时还呈现出光学各向异性性。显示和光阀是其两种可能的应用。图12-37示出$(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{1-y}Ti_y)_{1-x/4}O_3$系统的相图及相应的可能应用。

PLZT固溶体依其组分而呈现出Pockels'和Kerr两种电光效应。图12-38示出一些实例。PLZT系材料的电光系数比诸如$LiNbO_3$,(Sr,Ba)Nb_2O_6(SBN)等传统晶体的电光系数大得多(参见表12-6)，这就意味着采用PLZT电光开关所需的电压低得多。

表12-6 各种不同材料的Pockels'(一次)和Kerr(二次)电光系数

	Materials	$r(\times10^{-10}m/V)$
一次电光系数	$LiNbO_3$	0.17
	$Ba_2(K_{0.9}Na_{0.1})Nb_5O_{15}$	0.52
	KH_2PO_4	0.52
	$(Sr_{0.5}Ba_{0.5})Nb_2O_6$	2.10
	PLZT8/65/35(GS=10μm)	5.23
	PLZT8/65/35(GS=3μm)	6.12
		$R(\times10^{-16}m^2/V^2)$
二次电光系数	$KTa_{0.65}Nb_{0.35}O_3$	3.30
	PLZT9/65/35(GS=2μm)	9.12
	PLZT10/65/35(GS=2μm)	1.07

12.5.2 体电光器件

·p.666·

利用光开关原理(Kumada等,1977)已制成了立体电视用PLZT眼镜片。镜片由两块处于正交位置的偏振器及夹在中间的光学各向同性的PLZT(9/65/35)片组成。电极上不加电压时，不透光。透光率随施加电压的增加而变大，当PLZT片中产生的相位差(滞后)为180°时，透光率达最大值。出现最大光强度所需的电压称为半波电压。

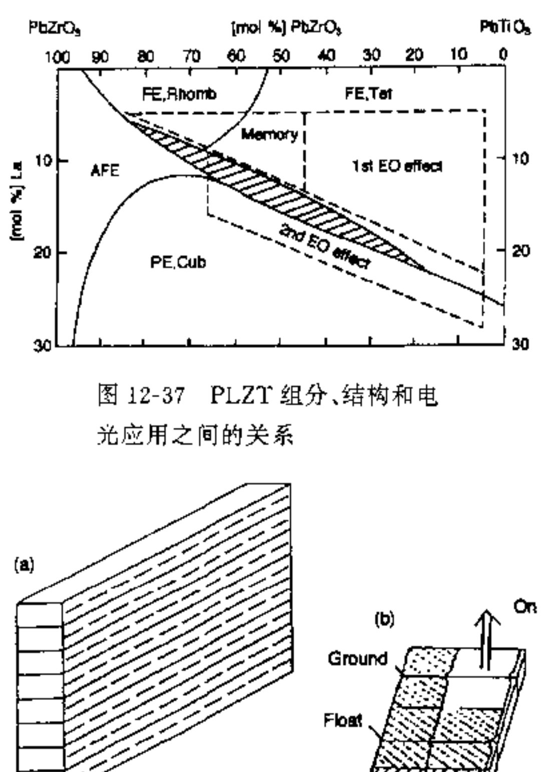


图 12-37　PLZT 组分、结构和电光应用之间的关系

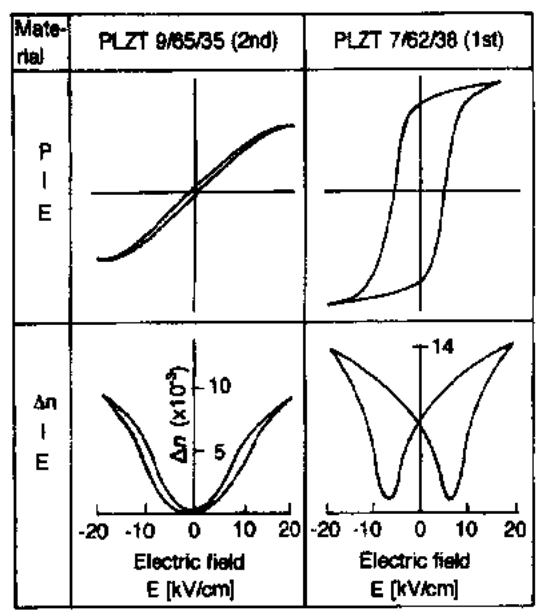


图 12-38　PLZT 陶瓷的极化强度 P 和双折射 Δn 与电场 E 的关系

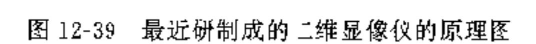


图 12-39　最近研制成的二维显像仪的原理图

物体的立体电视图像是被两台相应于人体两眼的电视摄像机摄取，从每台摄像机中取出的信号经混合后交替地为右眼和左眼构成画面（电视成帧）。在观察时，右侧和左侧 PLZT 开关对每幅图像画面进行同步发送，从而构成立体图像。

最近高清晰度电视机获得了显著的进展，并提出几种方案。其中之一是已被采用的利用两维 PLZT 显示的投影式电视(Ohmura,1989)。PLZT 陶瓷的某些电光特性如响应速度和对比度都优于液晶。再者，陶瓷在强光照射下的老化性能是极佳的，然而 PLZT 器件最重要的问题也即已影响其实际商品化的问题是高的驱动电压和价格。同时开发简单的、能进行规模生产的工艺过程及设计具有窄间隙的电极图案是 PLZT 显示仪的关键所在。

最近研制成的一种二维显像仪的原理图示于图 12-39，这种显像仪能呈现清晰的图像而不存在相互干扰之类的问题，并且很容易制造。二维 PLZT 光阀阵列的制造工艺流程图示于图 12-40。湿化学制备（共沉淀法）的 PLZT9/65/35 粉体与有机溶剂及粘结剂混匀后成型成生坯薄片。对这些生坯薄片印刷上电极后叠在一起，在控制氧含量的气氛中进行烧结。通过气氛烧结，其透光度可达 62%，可以与热压烧结样品的 63%的透光度相比拟。最后，被覆外电极就有可能进行垂直和水平的编址。

• p. 667 •

PLZT 彩色图像投影仪的结构图示于图 12-41。从氙灯中发出的光经分光镜分光后获得红、蓝、绿三束光，三束光穿过三个完全相同的 PLZT 光阀后又叠加在一起构成彩色图像。

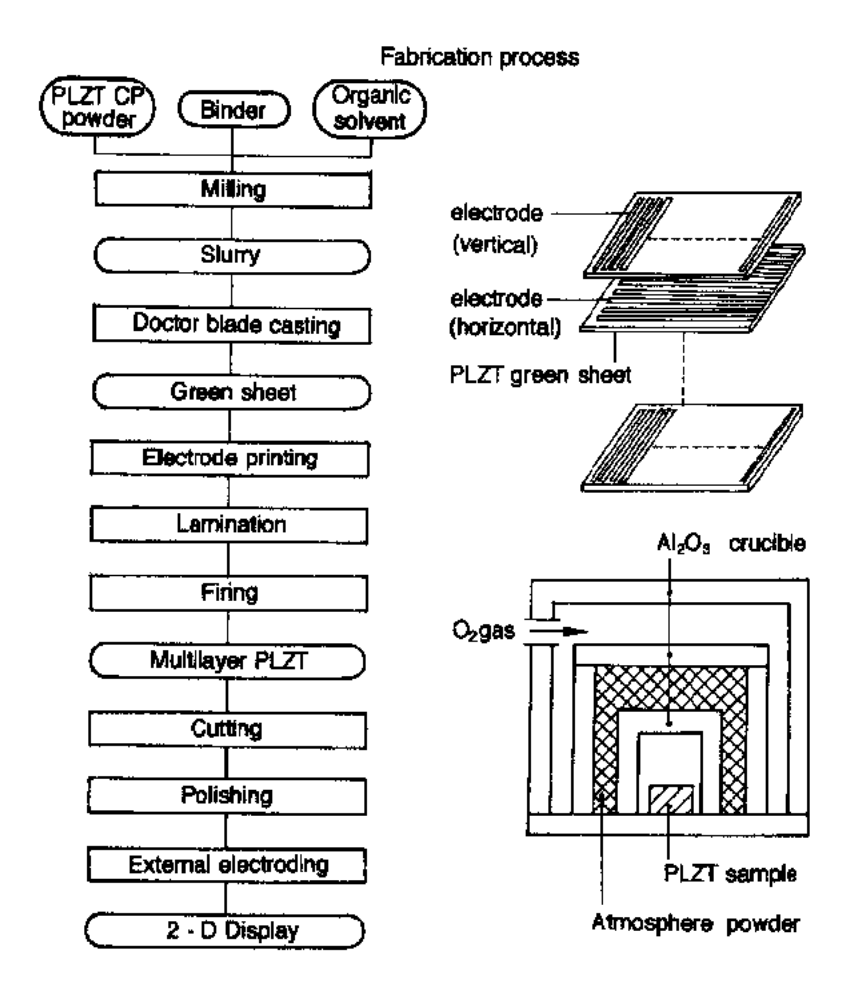


图 12-40　最近研制成的二维显示仪的工艺流程

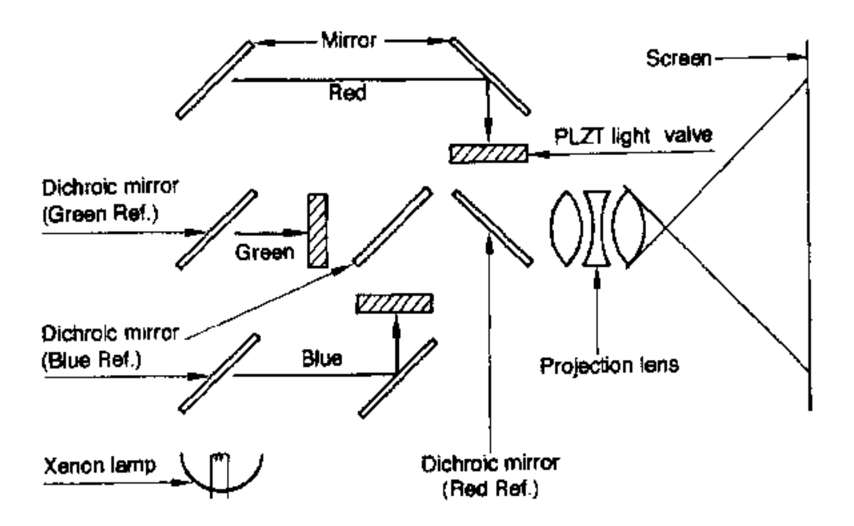


图 12-41　PLZT 彩色图像投影仪的结构

12.5.3 波导调制器

在基板上沉积一层高折射指数材料即构成了光波导(管)。波导管的原理示于图12-42。通常使用Nb扩散的$LiNbO_3$单晶。图12-43(a)和12-43(b)示出了典型的平面形和脊形波导管(Kaminow,1975)。通过施加一低电压就很容易调制透射光的强度。施加0.3V电压就可以获得1rad的相位调制,功耗为几μW/MHz。

· p. 668 ·

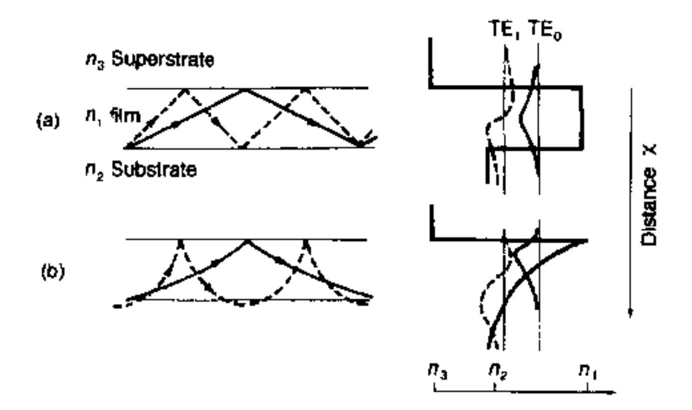


图12-42 (a)板式和(b)渐变指数式波导的简图,TE_0和TE_1模式的波函数以折射率曲线表示之

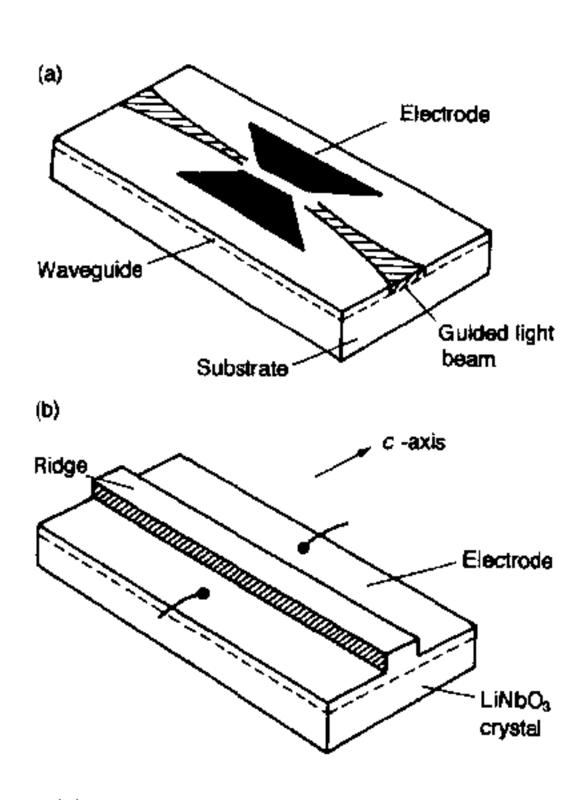


图12-43 (a)平面形波导管;(b)脊形波导管

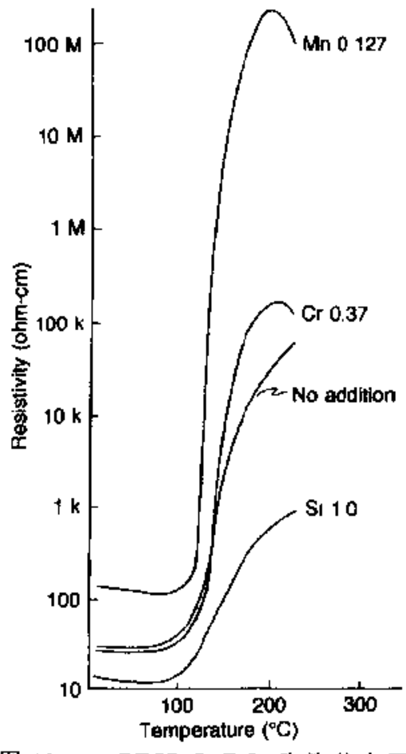


图12-44 PTCR $BaTiO_3$陶瓷的电阻率温度关系。改性剂和添加剂浓度标在图上

12.6　正温度系数(PTC)材料

12.6.1　PTC 现象

• p. 669 •

对钛酸钡进行低浓度(0.3 原子%)的镧离子掺杂时，陶瓷就显现半导性，其电阻率的变化范围是 10－10³Ωcm。而且电阻率随温度增加而变大，在居里点附近可以剧增 3　5 数量级。上述现象是在 1954 年发现的，并称之为 PTC(电阻正温度系数)效应，自此以后，就有众多的研究人员对此现象进行广泛地研究(Andrich，1965；Heywang，1964)。

PTC 掺加剂是一类离子，它们具有较高的电价，如置换 Ba 离子的 La，Sm，Ce 或 Gd 及置换 Ti 离子的 Nb，Ta，Bi。由于电阻呈现反常的温度与居里点有密切联系，因此通过选择以 $BaTiO_3$ 为基的固溶体，就很容易设定温度系数。图 12-44 示出几种不同类型的 PTC 曲线。

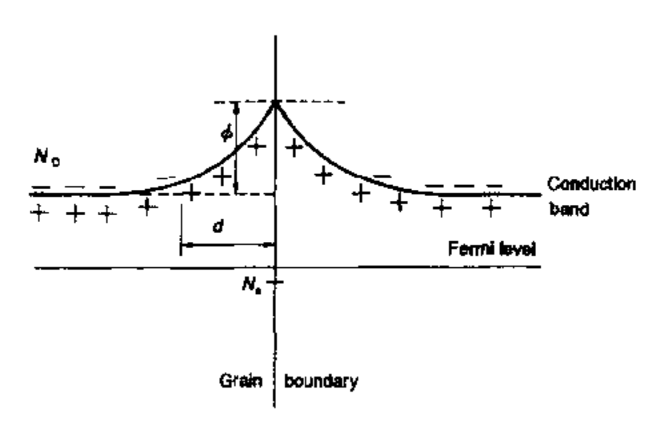


图 12-45　PTCR $BaTiO_3$ 在晶界附近的能级图

PTC 效应的理论目前尚未完全确立。最能为人们接受的模型示于图 12-45，它最初是由 H. Heywang 等人(Heywang，1964)提出的。当两个半导性(n-型)陶瓷颗粒通过晶界相连接时，就会形成电子能级势垒(Schottky 势垒)，势垒高度用下式表示：

$$\phi = eN_s^2/(2\varepsilon_0\varepsilon N_d) \tag{12-38}$$

式中，N_d 是施主原子浓度，N_s 是负电荷受主表面密度(此处只限于 Ba 空位的表面)。鉴于电容率 ε 在 Tc 以上服从 Curie-Weiss 定律[式(12-39)]，因此 T_c 处的低电阻是由于当温度降至 T_c 时电容率增加从而导致势垒降低的缘故。

$$\varepsilon = C/(T - T_0) \tag{12-39}$$

低于 T_c 时电容率下降，但此时形成自发极化并控制电子浓度从而降低势垒高度，这就使电阻率保持在低值范围内。

12.6.2　PTC 热敏电阻

PTC 热敏电阻不仅用于检测温度变化，而且可以用作有源电流控制。热敏电阻自加热时，由于电阻急剧升高而使电流降低。其实际应用有：过电流/过电压保护器、马达启动开关及彩色电视机中的自动消磁线路。

用于碟形加热器、电热壶及电干发器的“陶瓷发热体”已广泛地商品化了。

• p. 670 •

12.6.3 晶界层电容器

当半导性 $BaTiO_3$ 陶瓷经氧化而形成表面绝缘层后，它就可用作高容量的电容器，其电容值在 0.4—0.5μF/cm² 的范围内。

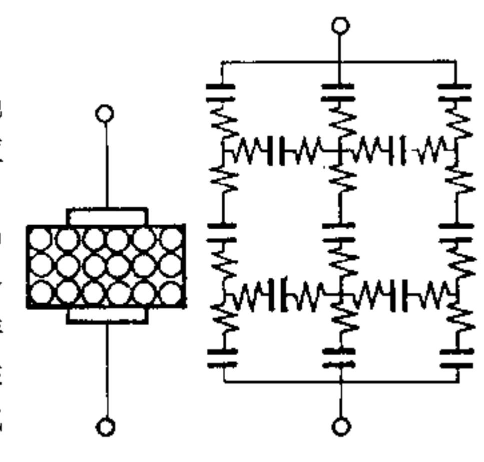


图 12-46 晶界层电容器的等效回路

具有绝缘晶界的一类新型的晶界层(GBL)电容器已获开发。图 12-46 示出了它的等效回路(参见本卷第 14 章对半导体晶界效应所作的详细分析)。实际上，CeO_2 或 Bi_2O_3 是涂覆在半导性陶瓷的表面，在热处理过程中扩散至晶界面形成高电阻的晶界层。这些厚度为 1μm 的绝缘晶界层在晶粒尺寸为 10μm 的陶瓷中完全联结在一起，这种结构呈现优良的频率特性并可用于宽带旁路电容器，使用频率可达几 GHz。

12.7 结　　语

我们已叙述了铁电体的基本原理和应用，其中包括：

高电容率介质材料；

热释电器件；

压电器件；

电光器件；

PTC 材料。

从商业观点来看，目前电容介质占有大部份的销售额，第二位是压电振子如蜂鸣器和扬声器。而其他应用的销售额则小得多。

铁电器件的应用前景如何?铁电体可以在许多器件中获得应用，但是多数情况不能商品化。就光传感器而言，半导性材料在响应速度及灵敏度方面都优于铁电体，磁性器件则在“记忆”领域获广泛应用，而液晶已成功地用于光学显示方面，铁电器件在有竞争对象的情况下就不能得以发展。因此可以认为，只在那些无竞争对象的领域里，铁电体才可获一席之地。作者的观点认为下列领域是可以考虑的：

机电装置(压电驱动器、超声马达)；

各种薄膜传感器(热释电、压力、加速度传感器)；

电光器件(光波导管、薄膜混合显示)。

12.8 附录 1：物理参数的张量表示

12.8.1 张量表示

首先让我们来考虑电导率张量的例子。电导率是与施加的电场及由此产生的电流密

度 j 有关的物理参数，其关系式如下：

$$j = \sigma E \tag{A1}$$

• p. 671 •

由于电场和电流密度都是一阶张量(即矢量)，电导率应该是一个二阶张量，即有两个下标，可以写成：

$$\begin{pmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \tag{A2}$$

或：

$$j_i = \sum_j \sigma_{ij} E_j \tag{A3}$$

可以把压电常数作为三阶张量的例子，如果外加电场 E 及由此产生的应变 $\boldsymbol{x}$ 之间存在下列关系：

$$\boldsymbol{x} = \boldsymbol{d}\boldsymbol{E} \tag{A4}$$

由于 $\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{x}$ 分别是一阶及二阶张量，那么 $\boldsymbol{d}$ 应该具有三阶张量的形式，可以写成：

$$x_{jk} = \sum_i d_{ijk} E_i \tag{A5}$$

$\boldsymbol{d}$ 张量由三层对称矩阵组成。

$$\begin{aligned} &\text{第一层} \quad (i = 1) \begin{pmatrix} d_{111} & d_{112} & d_{113} \\ d_{121} & d_{122} & d_{123} \\ d_{131} & d_{132} & d_{133} \end{pmatrix} \\ &\text{第二层} \quad (i = 2) \begin{pmatrix} d_{211} & d_{212} & d_{213} \\ d_{221} & d_{222} & d_{223} \\ d_{231} & d_{232} & d_{233} \end{pmatrix} \\ &\text{第三层} \quad (i = 3) \begin{pmatrix} d_{311} & d_{312} & d_{313} \\ d_{321} & d_{322} & d_{323} \\ d_{331} & d_{332} & d_{333} \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{A6}$$

一般来说，如果两个物理参数可以用 p 阶张量和 q 阶张量来表达的话，那么由这两参数以线性关系组合成的物理量可以用$(p+q)$阶张量来表示。

12.8.2 晶体对称性和张量形式

当我们沿两个不同方向测量某一物理性能时，如果这两个方向在结晶学上完全等同，那么沿不同方向测得的两个值必须是相等的。这种处理方式有时可以减少代表上述性能的独立张量元的数目。

让我们再以电导率作为二阶张量的例子。如果(x,y,z)坐标系中的电流密度 j 在(x',y',z')坐标系中为 j'，那么 j 与 j' 之间的关系可用酉(单式)矩阵表示如下：

$$\begin{pmatrix} j'_1 \\ j'_2 \\ j'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \end{pmatrix} \tag{A7}$$

以同样方式可以把电场转置成：

$$\begin{pmatrix} E'_1 \\ E'_2 \\ E'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \tag{A8}$$

或
$$E'_i = \sum_j a_{ij} E_j \tag{A9}$$

无虚数部的酉矩阵具有下列关系式：

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

有中心对称时，转置矩阵可以写成：

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

若围绕主轴作旋转，则

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

• p. 672 •

然后我们可以按下式来计算相应的 σ' 张量：

$$\begin{pmatrix} j'_1 \\ j'_2 \\ j'_3 \end{pmatrix} = \sigma' \begin{pmatrix} E'_1 \\ E'_2 \\ E'_3 \end{pmatrix} \tag{A10}$$

$$\begin{pmatrix} \sigma'_{11} & \sigma'_{12} & \sigma'_{13} \\ \sigma'_{21} & \sigma'_{22} & \sigma'_{23} \\ \sigma'_{31} & \sigma'_{32} & \sigma'_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{11} & a_{21} & a_{31} \\ a_{12} & a_{22} & a_{32} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} \end{pmatrix} \tag{A11}$$

$$\sigma'_{ij} = \sum_{k,l} a_{ik} a_{jl} \sigma_{kl} \tag{A12}$$

如果晶体沿 Z 轴方向有一个二次（对称）轴，则电导率张量的转置矩阵有相同的矩阵元：

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

根据
$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{A13}$$

可以推出下列关系式：

$$\begin{aligned}&\sigma_{31}=\sigma_{13}=\sigma_{32}=\sigma_{23}=0\\&\sigma_{11},\sigma_{22},\sigma_{33}\neq 0\\&\sigma_{12}=\sigma_{21}\end{aligned}\tag{A14}$$

非常有必要指出，绝大部分物理系数具有对称的张量形式(此证明涉及热力学原理，已超出本章范围)。

就一个三阶张量例如压电张量而言，变更坐标系统的转置可以写成：

$$d'_{ijk}=\sum_{l,m,n}a_{il}a_{jm}a_{kn}d_{lmn}\tag{A15}$$

当晶体沿 Z 轴方向有四次(对称)轴时，转置矩阵可以写成

$$\begin{pmatrix}0&1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

考虑到张量具有 m 和 n 的对称性，如 $d_{123}=d_{132}$ 及 $d_{213}=d_{231}$(每个 d 张量矩阵第 i 层是对称的)，可以得到下列关系式

$$\begin{aligned}d_{111}&=d_{222}=d_{112}=d_{121}=d_{211}\\&=d_{221}=d_{212}=d_{122}=d_{331}\\&=d_{313}=d_{133}=d_{332}=d_{323}\\&=d_{233}=d_{312}=d_{321}=0\\d_{333}&\neq 0\\d_{311}&=d_{322}\\d_{113}&=d_{131}=d_{223}=d_{232}\\d_{123}&=d_{132}=-d_{213}=-d_{231}\end{aligned}\tag{A16}$$

第一层

$$\begin{pmatrix}0&0&d_{131}\\0&0&d_{123}\\d_{131}&d_{123}&0\end{pmatrix}$$

第二层

$$\begin{pmatrix}0&0&-d_{123}\\0&0&d_{131}\\-d_{123}&d_{131}&0\end{pmatrix}\tag{A17}$$

第三层

$$\begin{pmatrix}d_{311}&0&0\\0&d_{311}&0\\0&0&d_{333}\end{pmatrix}$$

• p. 673 •

12.8.3 张量的简化(矩阵记号)

一般说来，三阶张量有 $3^3=27$ 个独立的矩阵元。由于 d_{ijk} 中 j 和 k 是对称的，某些系数

就可以略去，结果剩下 18 个独立的 d_{ijk}，这就使矩阵记法的使用变得容易了。

迄今为止，所有的方程都是按全张量记法来展开的。但是在计算实际的物性参数时，最好尽可能减少下标数。这可以通过采用新符号的方法，例如 $d_{21}=d_{211}$，$d_{14}=2d_{123}$。全张量记法中第二和第三个下标可以用简单的 1 至 6 的下标以矩阵记法来代替，如下所示：

张量记法	11	22	33	23,32	31,13	12,21
矩阵记法	1	2	3	4	5	6

用这些新符号，行列式(A6)可以写成：

$$\begin{bmatrix} d_{11} & \frac{1}{2}d_{15} & \frac{1}{2}d_{15} \\ \frac{1}{2}d_{16} & d_{12} & \frac{1}{2}d_{14} \\ \frac{1}{2}d_{15} & \frac{1}{2}d_{14} & d_{13} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} d_{21} & \frac{1}{2}d_{26} & \frac{1}{2}d_{25} \\ \frac{1}{2}d_{26} & d_{22} & \frac{1}{2}d_{24} \\ \frac{1}{2}d_{25} & \frac{1}{2}d_{24} & d_{23} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} d_{31} & \frac{1}{2}d_{36} & \frac{1}{2}d_{35} \\ \frac{1}{2}d_{36} & d_{32} & \frac{1}{2}d_{34} \\ \frac{1}{2}d_{35} & \frac{1}{2}d_{34} & d_{33} \end{bmatrix} \tag{A18}$$

张量记法中的最后两个下标相应于应变分量，为一致起见，我们把应变分量的记法作如下的变换：

$$\begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{31} \\ x_{12} & x_{22} & x_{23} \\ x_{31} & x_{23} & x_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} x_1 & \frac{1}{2}x_6 & \frac{1}{2}x_5 \\ \frac{1}{2}x_6 & x_2 & \frac{1}{2}x_4 \\ \frac{1}{2}x_5 & \frac{1}{2}x_4 & x_3 \end{bmatrix} \tag{A19}$$

在(A19)替换式中出现$\frac{1}{2}s$ 的原因在于(A18)式中扣除了$\frac{1}{2}s$。因此，我们得到

$$x_i = \sum_i d_{ij} E_i \quad (i = 1,2,3, j = 1,2,\cdots,6) \tag{A20}$$

或者

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{21} & d_{31} \\ d_{12} & d_{22} & d_{32} \\ d_{13} & d_{23} & d_{33} \\ d_{14} & d_{24} & d_{34} \\ d_{15} & d_{25} & d_{35} \\ d_{16} & d_{26} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \tag{A21}$$

至于应力分量，$\frac{1}{2}s$ 就不需要了。

$$\begin{pmatrix} X_{11} & X_{12} & X_{31} \\ X_{12} & X_{22} & X_{23} \\ X_{31} & X_{23} & X_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} X_1 & X_6 & X_5 \\ X_6 & X_2 & X_4 \\ X_5 & X_4 & X_3 \end{pmatrix} \tag{A22}$$

矩阵记法的优点在于它比张量记法紧凑，同时比较容易在一平面图上展示系数。然而必须记住：尽管它们形式上相似，但是 dijs 不能像二阶张量的矩阵元那样进行转置。

举例：点群 4 的压电矩阵可以写成：

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{A23}$$

• p. 674 •

12.9 附录 2：铁电性的唯象理论

12.9.1 相变的朗道理论

阐明铁电体性状的唯象理论可以通过能量以极化强度 $\boldsymbol{P}$ 为函数进行展开而获得。我们假设朗道自由能在一维方向展开如下：

$$F(\boldsymbol{P},T) = \frac{1}{2}\alpha\boldsymbol{P}^2 + \frac{1}{4}\beta\boldsymbol{P}^4 + \frac{1}{6}\gamma\boldsymbol{P}^6 + \cdots \tag{A24}$$

一般说来系数 α、β、γ 和温度有关。可以注意到数列中不含 P 的奇次项，因为在极化反转时($\boldsymbol{P}\rightarrow-\boldsymbol{P}$)晶体的自由能不会变化。唯象理论方程式应该适用于从顺电态至铁电态的所有的温度范围。

电场中处于平衡状态的极化强度应满足下式：

$$\frac{\partial F}{\partial \boldsymbol{P}} = \boldsymbol{E} = \alpha\boldsymbol{P} + \beta\boldsymbol{P}^3 + \gamma\boldsymbol{P}^5 \tag{A25}$$

呈铁电态时，$\boldsymbol{P}^2$ 项的系数必须是负值，此时极化态是稳定的，而在顺电态，此系数先在某温度 T_0(居里-外斯温度)处经过零然后呈正值：

$$\alpha = (T - T_0)/(\varepsilon_0 \cdot C) \tag{A26}$$

式中，C 为一正的常数，而 T_0 则等于或低于实际的相变温度 T_c(Curie 温度)。α 随温度的变化在微观上可以用热膨胀及非简谐晶格互作用的影响来解释。

12.9.1.1 二级相变

当 β 为正值时，γ 通常可以忽略不计，因为不可能再增加特殊项了。从(A25)式可以标出外场为零时的极化强度，(A27)$\boldsymbol{P}_s$ 或者等于零，或者 $\boldsymbol{P}_s^2=(T_0-T)/(\beta\varepsilon_0 C)$。

$$\frac{T - T_0}{\varepsilon_0 C}\boldsymbol{P}_s + \beta\boldsymbol{P}_s^3 = 0 \tag{A27}$$

当 $T\geqslant T_0$ 时，$\boldsymbol{P}_s=0$ 是唯一的解。当 $T<T_0$ 时，Landau 自由能的最小值位于

$$\boldsymbol{P}_s = \sqrt{(T_0 - T)/(\beta\varepsilon_0 C)} \tag{A28}$$

当 $T_c=T_0$ 时发生相转变，极化强度在此温度连续下降至零，这就是所谓的二级相变。

相对电容率可按下式计算：

$$1/\varepsilon = \varepsilon_0/(\partial \boldsymbol{P}/\partial \boldsymbol{E}) = \varepsilon_0(\alpha + 3\beta \boldsymbol{P}^2) \tag{A29}$$

因此，

$$\varepsilon = \begin{cases} C/(T - T_0) & (T > T_0) \\ C/[2(T_0 - T)] & (T_0 < T) \end{cases} \tag{A30}$$

图 12-A1 示出了 $\boldsymbol{P}_s$ 和 ε 随温度的变化情况。可以看到在相变温度时，电容率变为无限大。硫酸三甘肽是呈现二级相变的一个典型例子。

12.9.1.2 一级相变

(A24)式中 β 为负值、γ 为正值时，相变即为一级相变。平衡状态 $\boldsymbol{E}=0$ 时(A31)，导致 P_s 或者等于零，或者按(A32)所示：

$$\frac{(T - T_0)}{\varepsilon_0 C}\boldsymbol{P}_s + \beta \boldsymbol{P}_s^3 + \gamma \boldsymbol{P}_s^5 = 0 \tag{A31}$$

$$\boldsymbol{P}_s^2 = \left[-\beta + \sqrt{\beta^2 - \frac{4\gamma(T - T_0)}{\varepsilon_0 C}}\right] \Big/ (2\gamma) \tag{A32}$$

相变温度 T_c 是根据下述情况算得的：相变时顺电相和铁电相的自由能相等，即 $F=0$ 或者

• p. 675 •

$$\frac{T - T_0}{\varepsilon_0 \epsilon} + \frac{1}{2}\beta \boldsymbol{P}_s^2 + \frac{1}{3}\gamma \boldsymbol{P}_s^4 = 0 \tag{A33}$$

因此

$$T_c = T_0 + \frac{3}{16}(\beta^2 \varepsilon_0 C/\gamma) \tag{A34}$$

可以看到居里温度 T_c 稍高于居里-外斯温度 T_0，同时 $\boldsymbol{P}_s$ 在 T_c 处出现不连续的突变。此外，一级相变的电容率在 T_c 处出现有限的最大值(图 12-A2)。钛酸钡是一典型实例。

12.9.2 电致伸缩的唯象理论

假设弹性 Gibbs 能量以一维格式展开：

$$G_1(\boldsymbol{P}, X, T) = \frac{1}{2}\alpha \boldsymbol{P}^2 + \frac{1}{4}\beta \boldsymbol{P}^4 + \frac{1}{6}\gamma \boldsymbol{P}^6 - \frac{1}{2}SX^2 - Q\boldsymbol{P}^2 X,$$

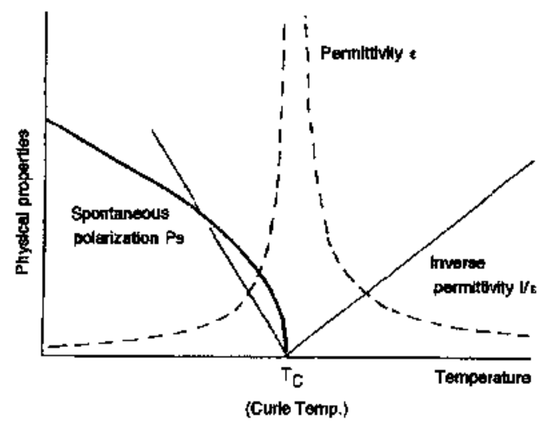


图 12-A1 铁电体中的二级相变

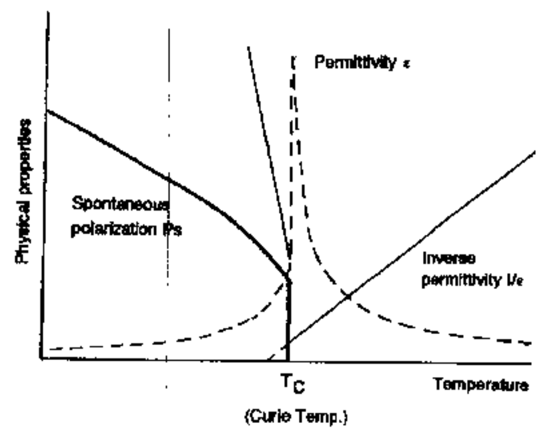


图 12-A2 铁电体中的一级相变

$$[\alpha=(T-T_0)/(\varepsilon_0 C)] \tag{A35}$$

式中，$\boldsymbol{P}$,X,T 分别为极化强度、应力和温度，S 和 Q 是弹性柔顺系数和电致伸缩系数。可以看到：由于顺电相是中心对称（非压电相），因此压电耦合项 PX 已消失而引入了电致伸缩项 $\boldsymbol{P}^2X$。结果得到(A36)式和(A37)式

$$E(\partial G_1/\partial \boldsymbol{P})=\alpha \boldsymbol{P}+\beta \boldsymbol{P}^3+\gamma \boldsymbol{P}^5-2Q\boldsymbol{P}X \tag{A36}$$

$$x=-(\partial G_1/\partial X)=sX+Q\boldsymbol{P}^2 \tag{A37}$$

12.9.2.1 情况Ⅰ：$X=0$

当外应力为零时，可以推出下列关系式：

$$\boldsymbol{E}=\alpha \boldsymbol{P}+\beta \boldsymbol{P}^3+\gamma \boldsymbol{P}^5 \tag{A38}$$

$$x=Q\boldsymbol{P}^2 \tag{A39}$$

$$1/\varepsilon_0\varepsilon=\alpha+3\beta \boldsymbol{P}^2+5\gamma \boldsymbol{P}^4 \tag{A40}$$

如果外电场为零($\boldsymbol{E}=0$)，那么可以有两种情况：

$$\boldsymbol{P}=0 \text{ 以及 } \boldsymbol{P}^2=(\sqrt{\beta^2-4\alpha\gamma}-\beta)/(2\gamma)$$

（Ⅰ）顺电相：$\boldsymbol{P}_s=0$ 或者 $\boldsymbol{P}=\varepsilon_0\varepsilon \boldsymbol{E}$（在 $\boldsymbol{E}$ 小的情况）

• p. 676 •

电容率： $$\varepsilon=C/(T-T_0)\text{(Curie-Weiss 定律)} \tag{A41}$$

电致伸缩： $$x=Q\varepsilon_0^2\varepsilon^2\boldsymbol{E}^2 \tag{A42}$$

（Ⅱ）铁电相：

$$\boldsymbol{P}_s^2=(\sqrt{\beta^2-4\alpha\gamma}-\beta)/(2\gamma) \text{ 和 } \boldsymbol{P}=\boldsymbol{P}_s+\varepsilon_0\varepsilon \boldsymbol{E}\text{(在 }\boldsymbol{E}\text{ 小的情况下)}$$

$$x=Q(\boldsymbol{P}_s+\varepsilon_0\varepsilon \boldsymbol{E})^2=Q\boldsymbol{P}_s^2+2\varepsilon_0\varepsilon Q\boldsymbol{P}_s\boldsymbol{E}+Q\varepsilon_0^2\varepsilon^2\boldsymbol{E}^2 \tag{A43}$$

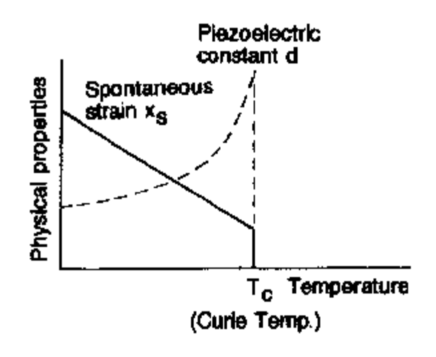


图 12-A3 自发应变与压电常数的温度关系

自发应变： $$x_s=Q\boldsymbol{P}_s^2 \tag{A44}$$

压电常数： $$d=2\varepsilon_0\varepsilon Q\boldsymbol{P}_s \tag{A45}$$

压电性相当于带有自发极化的电致伸缩现象。自发应变与压电常数的温度关系示于图 12-A3。

12.9.2.2 情况Ⅱ：$X\neq0$

当施加一静水压力 $p(X=-p)$时，介质隔离率（电容率倒数）随 p 成正比变化：

$$1/\varepsilon_0\varepsilon = \begin{cases} \alpha + 3\beta \boldsymbol{P}^2 + 5\gamma \boldsymbol{P}^4 + 2Qp \quad (\text{铁电}) & (\text{A46}) \\ \alpha + 2Qp = (T - T_0 + 2Q\varepsilon_0 Cp)/(\varepsilon_0 C) \quad (\text{顺电}) & (\text{A47}) \end{cases}$$

因此，居里-外斯温度或相变温度 T_c 的压力关系服从下式：

$$(\partial T_0/\partial p) = (\partial T_C/\partial p) = -2Q\varepsilon_0 C \qquad (\text{A48})$$

一般来说，铁电居里温度随静水压力的增加而下降。

12.10 参考文献

Akiyama, Y. (1986), *Ultrasonic Motors/Actuators*. Tokyo: Triceps.

Andrich, E. (1965–66), *Electr. Appl. 26*, 123.

Bhalla, A. S., Newnham, R. E., Cross, L. E., Schulze, W. A., Dongherty, J. P., Smith, W. A. (1981), *Ferroelectrics 33*, 139.

Cross, L. E., Jang, S. J., Newnham, R. E., Nomura, S., Uchino, K. (1980), *Ferroelectrics 23*, 187.

Furuta, K., Uchino, K. (1986), *Advanced Ceram. Mater. 1*, 61.

Heywang, W. (1964), *J. Am. Ceram. Soc. 47*, 484.

Jaffe, B., Roth, R. S., Marzullo, S. (1955), *J. Res. Nat. Bur. Stds. 55*, 239.

Kaminow, I. P. (1975), *Trans. IEEE, M.T.T. 23*, 57.

Kanzig, W. (1951), *Helv. Phys. Acta 24*, 175.

Kawai, H. (1969), *Jpn. J. Appl. Phys. 8*, 975.

Kinase, W., Uemura, Y., Kikuchi, M. (1969), *J. Phys. Chem. Solids 30*, 441.

Kittel, C. (1966), *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Wiley & Sons, Inc.

Klicker, K. A., Biggers, J. V., Newnham, R. E. (1981), *J. Amer. Ceram. Soc. 64*, 5.

Krause, H. B., Cowley, J. M., Wheatley, J. (1979), *Acta Cryst. A 35*, 1015.

Kumada, A. (1985), *Jpn. J. Appl. Phys. 24, Suppl. 24-2*, 739.

Kumada, A., Kitta, K., Kato, K., Komata, T. (1977), *Proc. Ferroelectric Mater. & Appl. -2*, p. 205.

Nikkei Mechanical (1983), Feb. 28 Ed., p. 44.

Ohmura, K., Murai, Y., Uchino, K., Giniewitcz, J. (1989), *Interaction. Display Research Confer., Proc., IEEE*, p. 138.

Ota, T., Uchikawa, T., Mizutani, T. (1985), *Jpn. J. Appl. Phys. 24, Suppl. 24-3*, 193.

Rolov, B. N. (1963), *Fiz. Tverdogo Tela 6*, 2128.

Rosen, C. A. (1957), *Proc. Electronic Component Symp.*, p. 205.

Sato, T., Ichikawa, H., Ikeda, O., Nomura, S., Uchino, K. (1982), *Appl. Optics 21*, 3669.

Shibata, K., Takeuchi, K., Tanaka, T., Yokoo, S., Nakano, S., Kuwano, Y. (1985), *Jpn. J. Appl. Phys. 24, suppl. 24-3*, 181.

Skanavi, G. I., Ksendzov, I. M., Trigubenko, V. A., Prokhvatilov, V. G. (1958), *Soviet Phys. - JETP 6*, 250.

Smolensky, G. A., Isupov, V. A., Agranovskaya, A. I., Popov, S. N. (1961), *Sov. Phys. – Solid State 2*, 2584.

Taylor, R. G. F., Boot, H. A. H. (1973), *Contemporary Phys. 14*, 55.

Uchino, K. (1986), *Bull. Amer. Ceram. Soc. 65*, 647.

Uchino, K., Cross, L. E., Newnham, R. E., Nomura, S. (1980), *J. Phase Transition 1*, 333.

Uchino, K., Kuwata, J., Nomura, S., Cross, L. E., Newnham, R. E. (1981), *Jpn. J. Appl. Phys. 20, Suppl. 20-4*, 171.

Uchino, K., Nomura, S. (1983), *Oyo Butsuri 52*, 575.

Warner, D. J., Pedder, D. J., Moody, I. S., Burrage, J. (1981), *Ferroelectrics 33*, 249.

Yano, T., Fukui, I., Sato, E., Inui, O., Miyazaki, Y. (1984), *Electr. & Commun. Soc., Proc 1-156*.

一般阅读资料

Herbert, J. M. (1982), *Ferroelectric Transducers and Sensors*. New York: Gordon and Breach.

Jaffe, B., Cook, W. R., Jaffe, H. (1971), *Piezoelectric Ceramics*. New York: Academic Press.

Jona, F., Shirane, G. (1962), *Ferroelectric Crystals*. Oxford: Pergamon Press.

Levinson, L. M. (1988), *Electronic Ceramics*. New York: Dekker.

Nowotny, J. (1992), *Electronic Ceramic Materials*. Brookfield: TransTech Publ.

Nye, J. F. (1969), *Physical Properties of Crystals*. Oxford: Oxford University Press.

Smolenskii, G. A. (1984), *Ferroelectrics and Related Materials*. New York: Gordon and Breach.

Uchino, K. (1986), *Piezoelectric/Electrostrictive Actuators*. Tokyo: Morikita Publ.

Uchino, K. (1991), *Piezoelectric Actuators Problem Solving*. Tokyo: Morikita Publ.

13 (亚)铁磁性陶瓷

Bhaskar B. Ghate
AT & T Bell Laboratories, Mesquite, TX, U. S. A.
Alex Goldman
Ferrite Technology Worldwide, Pittsburgh, PA, U. S. A.
(冯楚德译　　刘旦华　赵梅瑜校)

目录

符号与缩语表

α	气氛参数
A,B	离子次晶格
b	常数
B	磁感应强度或磁通量密度峰值
B_m	磁感应强度或峰感应磁通量
B_r	剩余磁化强度值
$B_s B_{sat}$	饱和磁化强度值
B_{max}	有效磁通量密度的最大值
d	密度；垂直于磁通量方向的最小线径(尺寸)
D_{cr}	临界直径
E_a	各向异性能
f	频率
H	外加磁场
H_c	矫顽力
k	比例常数
K	比例常数
K_0,K_1,K_2	E_a 级数的 0,1,2 次磁晶各向异性常数
L	电感
m,n	指数
M	分子量

M_A, M_B	A,B 位离子的饱和磁矩
M_s	饱和磁化强度
N	阿伏伽德罗或洛施密特常量
n_B	玻尔(Bohr)磁子数
P_e	涡流引起的功耗
P_h	磁滞损耗
P_{O_2}	平衡氧分压
P_{tot}	涡流引起的总功耗
Q	品质因子
R	电阻
R_p	高磁芯损耗电阻率
r_{oct}, r_{tet}	八面体、四面体位置的半径
T	绝对温度
$T_0(A), T_0(B)$	Fe^{2+}铁离子的两种浓度(A 和 B)发生 SMP 时的温度
x, y	化学计量变量
$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$	相对于晶体三个方向的离子矩的余弦
γ	化学计量变量
δ	损耗角
λ	磁致伸缩系数
λ_s	饱和磁致伸缩系数
$\lambda_{(100)}, \lambda_{(111)}$	立方体棱和立方体对角线方向的磁致伸缩系数
μ	材料的磁导率
μ', μ''	磁导率的实部和虚部(损耗)
μ_B	玻尔(Bohr)磁子
μ_i, μ_m	起始,最大磁导率
μ'_p	平行磁导率
μ_0	自由空间绝对磁导率
ρ	电阻率
AC	交变电流
AES	俄歇电子谱仪
E,EP,Q	铁氧体磁芯的各种不同的形状
EMI	电磁干优
ESCA	化学分析用电子谱仪
HDTV	高清晰度电视
HIP	高温等静压
HPF	热压铁氧体
HRTEM	高分辨率透射电子显微镜
MIG	金属间隙

MOSFET　金属氧化物半导体场效应晶体管

OD　外径

PVA　聚乙烯醇

SEM　扫描电子显微镜

SIMS　二次离子质谱仪

SMD　表面安装器件

SMPS　开关型电源

SMP　磁导率的次极大值

SMT　表面安装工艺

TEM　透射电子显微镜

VCR　录像机

VHC　家庭视频系统(家庭影院)

YIG　钇-铁-石榴子石

• p. 683 •

13.1 引　　言

通常称为铁氧体的具有(亚)铁磁性的氧化物陶瓷在电子工业中起着重要的作用。如果不是因为铁氧体有许多有用的性质，今天的高频记录、电源、无线电通信、电视和娱乐类电子产品的工艺就完全是另一种样子。

铁氧体是一种含氧化铁作为主要成分的混合金属氧化物。商品化的铁氧体按其晶体结构可以分为三类：(1)具有立方尖晶石结构的软磁铁氧体，如 NiZn-，MnZn-和 MgMnZn 铁氧体；(2)具有石榴子石结构的软磁铁氧体，如钇铁石榴石微波铁氧体；(3)具有磁铁铅矿结构(六方晶系)的硬磁铁氧体，如钡(Ba)和锶(Sr)六方铁氧体。

像铁磁材料一样，亚铁磁性陶瓷在没有外场下也呈现自发极化，它们由自饱和畴组成，并显示磁滞特性行为(Cullity，1972a；Smit 和 Wijn，1959b；Heck，1974b)。这两类材料，一个主要是金属，另一个是陶瓷，它们之间的主要差别是铁氧体的电阻率(与化学组分有关)至少要比铁磁性材料，如坡莫合金、硅铁大 6 到 12 个数量级。虽然它们的饱和磁化强度大约只有硅铁的 1/5 到 1/8，但作为高频应用所选用的磁性材料，高电阻率仍是铁氧体的独特的优点(表 13-1)。此外，铁氧体的晶体结构允许其化学组分可在较宽范围内变化，从而使工艺学家能有较大的余地来调控材料的性能，陶瓷制备技术允许从经济角度制作各种形状和尺寸的器件。

表 13-1　几种磁性材料的饱和磁通量密度 B_s，电阻率 ρ 和居里温度 T_c[a]

材料	B_s (T)	ρ ($\Omega\cdot$cm)	T_c (℃)
Iron (100% Fe)	2.158	9.6×10^{-6}	770
Silicon-Iron (4% Si)	2.00	60×10^{-6}	730
Cobalt (99.95% Co)	1.9	6.3×10^{-6}	1121
Nickel (99.6% Ni)	0.608	8.7×10^{-6}	358
$FeO\cdot Fe_2O_3$	0.60	4×10^{-3}	563－590
$MnO\cdot Fe_2O_3$	0.52	10^4	295－303
$NiO\cdot Fe_2O_3$	0.35	8×10^5	575－597
$CuO\cdot Fe_2O_3$	0.17	10^5	410－490
$MgO\cdot Fe_2O_3$	0.14	10^7	325　440
MnZn 铁氧体	0.4－0.63	0.1　10	90－300
NiZn 铁氧体	0.3－0.4	10^6	100　500
MgMn 铁氧体	0.06　0.22	10^4　10^6	120－350
MgZn 铁氧体	0.24－0.27	10^7-10^8	150　160
Zn 铁氧体	0	$(4.5-8)\times10^3$	—
$BaO\cdot 6Fe_2O_3$	0.41	10^4-10^5	450
$5Fe_2O_3\cdot 3Y_2O_3$(YIG)	0.17	$10^{10}-10^{12}$	275

[a]数据来自 Heck(1974b)，Landolt-Börnstein(1970)，MnZn 铁氧体最高 B_s 值，取自 Kugimiya 和 Hirota(1989).

• p. 684 •

按矫顽力(H_c)区分,铁氧体可以是软磁的(H_c<10A/cm),也可以是硬磁的(H_c>100A/cm)(H_c的说明参阅13.3.5节)。对于软磁铁氧体又可进一步分成两类,一类适合非微波应用的(f<<100MHz),另一类适合于微波应用(f>>100MHz)。

本章主要集中讨论适用于器件工作频率范围从4kHz(声频)至50MHz的软磁铁氧体。首先描述一些为理解磁性材料特性与应用而提出的一些基本概念;其次研究铁氧体的组成、制备工艺和显微结构与性能之间的关系;最后详细介绍技术上有代表性的三类MnZn尖晶石铁氧体产品的制备工艺。读者也可参阅本丛书3B卷Guillot著的第8章(尖晶石铁氧体的磁性能),Boll著的第14章(软磁性材料和合金)和Buschon著的第15章(永磁材料)。这些内容包括了铁磁性和亚铁磁性的基础物理,特别是石榴子石材料科学和一部分六方铁氧体磁性陶瓷的特性。

13.2 发展概况

自第二次世界大战以后铁氧体变得越来越重要。早期对(亚)铁磁性材料的研究是由日本的Kato和Takai(1933),Kawai(1934),以及荷兰的Snoek进行的。Snoek和他的合作者Six发现电感线圈磁性材料最重要的性能不是tanδ(损耗角的正切),而是tanδ/μ之比(μ是材料的磁导率),它起到了校正损耗因子的作用(Wijn,1971)。这一发现直接导致了具有最高磁导率同时有最低损耗因子的MnZn铁氧体材料的发展。到了1945年,Snoek奠定了铁氧体科学和工艺学的基础,一个新兴工业诞生了(Snoek,1947)。Wijn在1971年初和Hoshino在1981年分别叙述了铁氧体研究的概况和发展前景,有兴趣的读者可以参阅1984年出版的《IEEE磁性材料学报》中几篇有价值的文献,以便了解磁性材料发展的广阔前景。

研究了铁氧体的各种各样应用后,人们发现铁氧体工业的重要性变得越来越明显 。Ruthner在1989年预计了1990年世界软磁铁氧体和硬磁铁氧体的年产量(表13-3),Warlimont(1990)和Yamamoto(1990)估计全世界铁氧体材料的产值约为17亿美元。多年来,不仅铁氧体材料以吨计算的产量在稳固地增长,而且它在电子工业中的特殊应用范围也正在发生明显的变化,并保持着迅速的发展。当时每台电视机需要大约1kg铁氧体,所以电视机工业仍然是铁氧体的最大用户。在本章的结尾将进一步讨论铁氧体的发展趋势。

表13-2 铁氧体的应用

种 类	基本特性	应 用
NiZn	高μQ^*,高电阻率	天线杆(<15MHz)
MnZn,NiZn	高μQ,高B_s,随时间、温度和直流偏压变化的高稳定性	加载线圈
MnZn,NiZn	高μ_i,高μQ,随时间和温度变化的高稳定性	声频装置,电视机和无线电通讯用电感线圈和变压器滤波器(MnZn to 1 MHz,NiZn 至 100 MHz)
MnZn,NiZn	高μ_i,低涡流损耗	无线电通讯脉冲和宽带变压器(至 500 MHz)

种 类	基本特性	应 用
MnZn,NiZn	高 μ,高 B_s,低磁带和涡流损耗	功率转换器(MnZn to 1 MHz,NiZn 至 10 MHz)
MnZn	高 μ,高 B_s	TV 偏转线圈
MnZn、NiZn	中等高 μ,高磁滞损耗,高 B_s	控制磁珠,扼流线圈(至 250 MHz)
MnZn、NiZn	高 μ、高密度,高 B_s,高耐磨性,在高频时极低损耗	记录磁头(至 10 MHz)
MgMn, MgMnZn, MgMnCd	高 B_r/B_s,低 H_c	存贮磁芯(经典的)
Ba,Sr	高 H_c,高$(BH)_{max}$,高 ρ	汽车和消耗品用廉价永磁体
γ Fe_2O_3 和六方 Ba 铁氧体	颗粒状时呈高 B_s、H_c	磁带和磁盘用记录介质
YIG	高 ρ,窄谐振线宽	微波绝缘子和回旋子

[a]μQ 是品质因子.

表 13-3 世界软磁和硬磁铁氧体的估计产量(公吨/年)[a]

国家	硬磁铁氧体	硬磁铁氧体
日本	40 000	140 000
韩国	18 000	20 000
德国	15 000	21 000
C. I. S (USSR)	15 000	30 000
中国台湾省	14 000	20 000
中国	12 000	15 000
美国	10 000	75 000
法国	8 000	13 500
其它国家	28 000	94 000
合计(40 个国家)	210 000	431 000

[a]来源:Ruthner(1989),某些数字误差已作修正。

13.3 基本概念

13.3.1 原子磁矩

· p. 685 ·

固体的磁矩起源于两种类型的电子运动,轨道运动和自旋。每种电子运动都有一个磁矩和它联系在一起。基本参量——玻尔磁子 μ_B 是电子自旋磁矩的一个度量单位,等于 1.1654×10^{-29}V · sm 或者 0.927×10^{-27}erg/Oe(Cullity,1972b)。

与电子轨道运动和自旋有关的磁矩是一个矢量,分别平行于自旋轴和垂直于轨道平面。所以原子的净磁矩是原子所有电子磁矩的矢量和。在大多数包括第一族过渡金属元

素的磁性材料里，电子的总轨道磁矩要比自旋磁矩小很多。表 13-4 比较了几种有意义的二价和三价金属离子的净磁矩计算值和实验测试数据。在计算中假设没有轨道磁矩，或者被抵消了。

表 13-4　大部分铁族二价和三价离子的有效玻尔(Bohr)磁子数

离子	相型	计算值[a]	实验测试数据
Ti^{3+}, V^{4+}	$3d^1$	1.73	1.8
V^{3+}	$3d^2$	2.83	2.8
Cr^{3+}, V^{2+}	$3d^3$	3.87	3.8
Mn^{3+}, Cr^{2+}	$3d^4$	4.9	4.9
Fe^{3+}, Mn	$3d^5$	5.92	5.9
Fe^{2+}	$3d^6$	4.90	5.4
Co^{2+}	$3d^7$	3.8	4.8
Ni^{2+}	$3d^8$	2.83	2.8

[a]注意：计算值忽略了轨道磁矩，Kittel(1969)。

13.3.2　铁磁性

• p. 686 •

对于有未填满亚价电子壳层的金属，如铁、镍和钴等过渡金属，内层壳层(d 壳层)电子的磁矩未被补偿掉，从而使每个原子相当于一个小磁体。此外，在每个晶体内部原子之间十分接近，各个原子的磁矩又足够强，这就导致了很强的正的量子力学的交换作用和磁矩的长程有序，使之表现出铁磁性。Heck(1974c)列出了一种具有铁磁性的材料需要同时满足的三个条件，它们是：

(1)在原子内部必须有未填满的电子壳层。(2)在未填满的内电子壳层必须有未抵消的电子自旋。(3)这种原子的离子必须能形成一种晶格，其晶格常数至少比未填满电子壳层的半径大 3 倍。

如果相邻的磁矩反平行排列(强的负相互作用的结果)，而且只有一种磁矩，那么相邻的原子磁矩彼此抵消，以致得到净磁化强度为零的结果(图 13-1)。于是，这种材料显现出反铁磁性，这是由于两种次格子同时存在的结果。次格子是晶体中具有同一行为，所有磁矩相互平行并指向同一方向的磁格点的集合，它们是自发磁化和有着相同的强度。反铁磁性材料的典型例子是金属铬(Cr)和 α 锰(Mn)。

次格子(两套或两套以上)的自发磁化强度有可能不仅方向相反，而且强度也不同。例

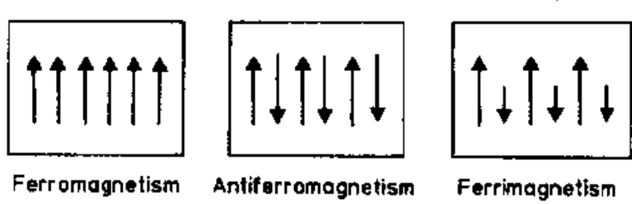


图 13-1　磁矩的示意图

如，一种含不同种类和不同磁矩磁性离子组成的材料或者一种虽含有同一种类但粘据不同结晶位子的材料，次格子的总磁矩相互之间是平行的或者是反平行的，其主要交换作用是由相邻的非磁性离子传递的，这种材料的自发磁化强度比那些磁矩沿同一方向排列的材料弱，然而已足以具有技术价值。这些材料称之为具有铁氧体磁性或亚铁磁性。亚铁磁性的学术名词是由 Néel 在 1948 年提出的。许多世纪以前航海家们就认识了天然磁石或磁铁矿，FeO，Fe_2O_3，是自然形成的亚铁磁性物质的一个例子。三种类型的磁性可参阅图 13-1 示意图。

· p. 687 ·

13.3.3 饱和磁化和居里温度

饱和磁化强度或饱和极化强度是指一种给定材料的单位体积的净磁矩，可表示为

$$M_s = \frac{n_B \mu_B N}{M} d$$

式中，n_B 是每个原子或离子的玻尔磁子数，μ_B 是一个玻尔磁子（1.1654×10^{-29}V·sm），N 是阿伏伽德罗（Avogadro）或洛施密特常量（6.025×10^{23}每摩尔原子或每摩尔分子），M 是分子量，d 是密度。M_s 的单位是 Vs/m^2（或 tesla，T）。尽管公制（SI）的使用越来越普遍，但是有关技术上重要的铁磁性和亚铁磁性材料，更通用的还是厘米·克·秒制单位（CGS），在这里术语磁通量密度或磁感应强度使用得更为普遍。磁感应强度（B）是介质对于电流在介质中产生的磁场（H）的响应，符合安培（Ampere）定律。所以，$1Wb/m^2$（10 000G）磁通量密度等于 1T 磁感应强度，这里 Wb 是单位"韦伯"（Weber）。在公制里，磁场强度 H（见 13.3.5 节）是 A/m，与厘米·克·秒制单位奥斯特（Oe）的关系是：1Oe＝79.577A/m。

M_s 在 0K 时最大。在具有两个或两个以上次格子的材料中，净饱和磁化强度等于每套次格子净磁矩的矢量和。例如，有两套次格子 A 和 B，则 $M_s = |M_A - M_B|$。随着温度升高，逐渐增强的热扰动减弱了磁矩稳固的定向性从而使净磁矩逐渐减小。高于某一温度时，铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性物质的自发磁化会完全消失，此时材料表现出顺磁性（非常弱的磁化形式），这一温度称为居里（Curie）温度。从铁磁态或亚铁磁态向顺磁态的转变可以是不很急剧的，但可发生在 5—10℃这样一个很窄的范围内。

13.3.4 畴和 Bloch 壁

铁磁学的外斯分子场理论预言在铁磁性物质内存在着称之为"畴"的小的自发磁化的区域，这些小的区域大约是 10^{-4}cm 数量级，含有 10^{17}—10^{15}个原子。区域内所有的总磁矩沿某特定方向排列，这些磁矩的方向从一个畴到下一个畴发生的变化使整体的净磁化强度为零。但是，施加相对弱的磁场常常会使磁矩沿着磁场方向排列起来从而获得大的磁化强度，这就是铁磁性和亚铁磁性物质的特性。

· p. 688 ·

畴被称之为畴壁或 Bloch 壁的过渡区隔开。畴壁是高能量区，常常有 10nm 宽。畴壁类似于多晶材料的晶界。由畴壁隔开的两个相邻畴有不同的磁化方向，畴壁成为方向调节区从而使畴壁内的磁化强度是逐渐改变的（图 13-2）。畴和畴壁起源于要尽量降低的体的磁能，它们只存在于居里温度前。

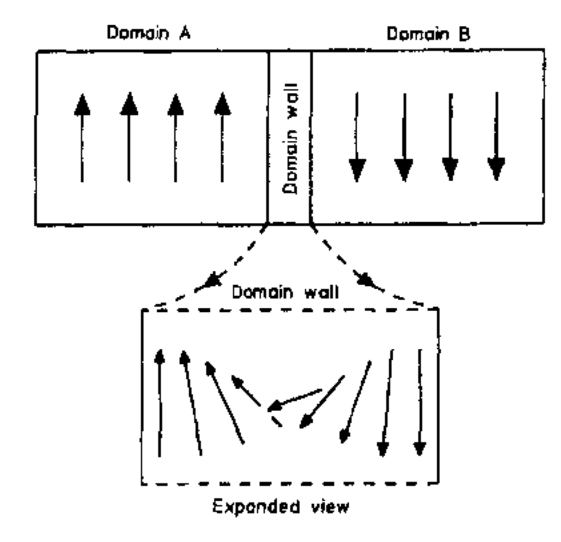


图 13-2　畴壁(Bloch)内磁矩方向的逐渐变化

13.3.5　磁滞(*B-H*)回线

一种铁磁性或亚铁磁性物质先前从未加过外场，可以认为物质处于原始态。即使施加一个极弱的外场也会使畴和畴壁在它们的平衡位置处受到扰动，磁矩沿外场方向调整排列，非磁性物质变成磁性物质。随着外场加强，经过一个复杂的过程，磁矩的定向排列程度增大。在这个过程中，有些畴变大，有些畴消失，畴壁移动了和畴转动了，这一过程一直持续到所有的磁矩沿外场方向排列为止。此时，物质表现出在这一温度时的饱和磁化强度特性(通常称为饱和磁感应强度)，描述磁感应强度(B)和外场(H)之间的关系直到样品达到饱和点(B_{sat})的曲线称为起始磁化曲线。如果样品循环退磁和磁化，测得的曲线是该物质的磁滞回线或 B-H 回线。这是由于畴壁位移和旋转过程通常是不可逆的。B-H 回线是任何一种在技术上有应用价值磁性材料的最重要的特征。

图 13-3 所示铁氧体的典型的磁滞回线。起始磁化曲线确定了材料的几种重要特征，例如起始磁导率 μ_i，最大磁导率 μ_m 和饱和磁通量密度(B_{sat}或 B_s)。在这些参数中，μ_i 和 B_{sat} 可能是最经常引用的。定义起始磁导率的方程是

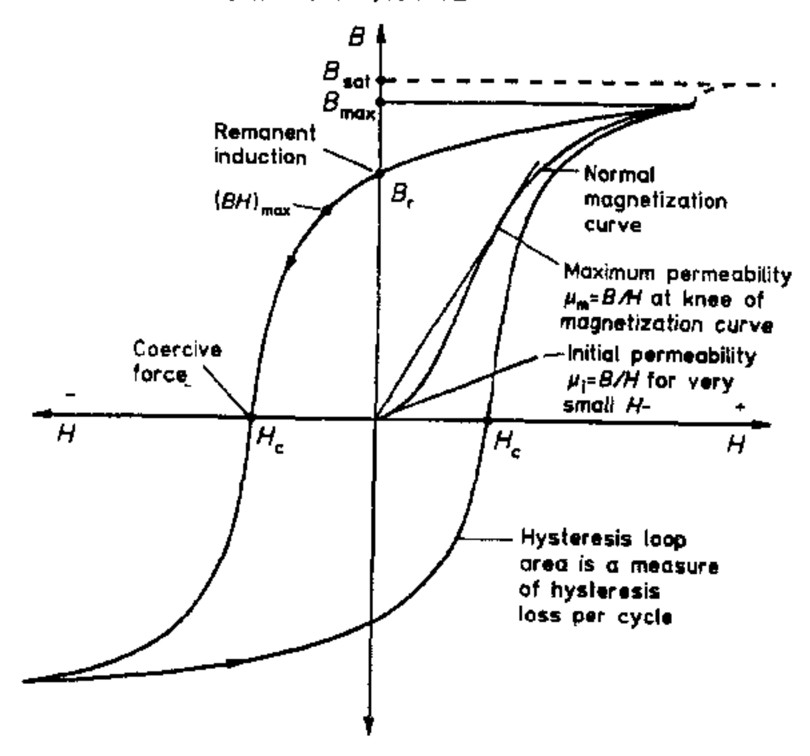


图 13-3　磁性材料的特征磁滞回线

$$\mu_i = \frac{1}{\mu_0} \lim_{H \to 0}(B/H) \tag{13-1}$$

• p. 689 •

式中，μ_0 是自由空间的绝对磁导率，也称为磁场常数[$4\pi \times 10^{-7}$Vs/(Am)]；B 是磁感应强度或磁通量密度，用 Wb/m^2 表示；H 是外加磁场，用 A/m 表示。

除了这些参数外，B-H 回线的形状，回线的面积，矫顽力(H_c)、剩磁(B_r)和有效磁通量密度最大值(B_{max})也是技术上非常重要的参数。磁滞回线的形状取决于材料的固有性质，如晶体各向异性(见13.5.2节)、磁致伸缩(见13.5.3节)，静磁能和畴壁能；也取决于材料的非固有参数，如气孔、包裹体和晶界性质。磁滞回线的内部面积表示磁滞损耗。剩磁是指外加磁场减弱到零时的剩余磁化强度。矫顽力是相应于外加一个反方向磁场使磁化为零的场强。此外，在处理硬磁铁氧体和记忆磁芯时还有$(BH)_{max}$和(B_r/B_s)矩形比这两个参数具有特殊意义。有关进一步细节请参阅 Heck(1974d)。

为了理解特殊应用和由 B-H 回线标记的磁性参数之间联系也可参阅表 13-2。我们将在后面章节里讨论各种类型的磁滞回线(恒磁导率、高磁导率和方形回线)。

13.4 铁氧体晶体结构

• p. 690 •

如前所述，铁氧体有三种不同的结晶类型：尖晶石，石榴子石和磁铁铅矿(表 13-5)。对我们有意义的铁氧体材料是以氧化铁为主要组分的混合金属氧化物。阴离子在晶格中的分布，阴离子的价态、离子半径和晶格点的选择等知识是认识材料的磁性行为和调整材料性能使之满足特殊应用所必需的。

表 13-5 铁氧体的晶体类型

类型	结构	通式	例子
尖晶石	cubic	$1MeO \cdot 1Fe_2O_3$	Me=Ni,Mn,Co,Cu,Mg,Zn 例,$MnO \cdot Fe_2O_3$
石榴子石	cubic	$3Me_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$	Me=Y,Sm,Eu,Gd,Dy,Ho,Er,Lu 例,$3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$
磁铁铅矿	hexagonal	$1MeO \cdot 6Fe_2O_3$	Me=Ba,Sr,Pb,Ca 例,$BaO \cdot 6Fe_2O_3$

13.4.1 尖晶石结构

以 $MgAl_2O_4$ 尖晶石矿物命名的尖晶石结构是一个面心立方氧离子大晶胞的基本结构，含八个 AB_2O_4 分子式单元或“分子”，每个晶胞共有(7×8)56 个离子。A 和 B 分别表示二价和三价金属离子。在大尺寸氧离子的堆积阵列内发现有二种类型间隙：一种类型是由四个在四面体顶点的氧离子构成的，另一种是由六个在八面体顶点的氧离子构成的，通常称之为四面体间隙(或 A 位)和八面体间隙(或 B 位)。在每个晶胞里总共有 96 个间隙位子(64 个 A 位和 32 个 B 位)。在这些位子中只有 8 个 A 位和 16 个 B 位是被金属离子占

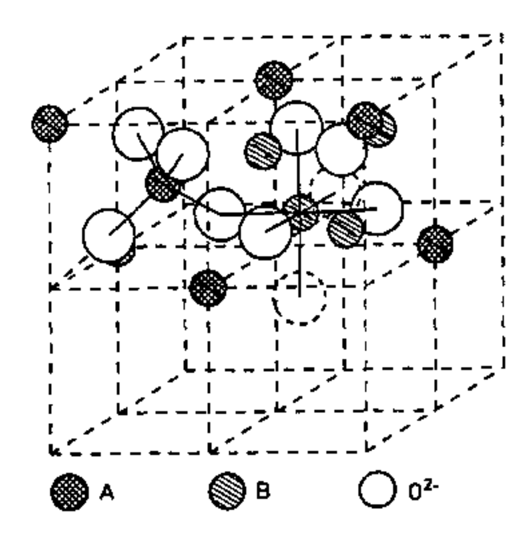


图 13-4 尖晶石晶胞的两个八面体。A 离子位于 O^{-2} 阴离子堆积的四面体位子和 B 离子位于八面体位子

据着。这 24 个阴离子按特定方式配置且具有某些中间过渡配置的可能性，这使得尖晶石结构非常有意义。

在矿物尖晶石里，结晶学上称为正常尖晶石，Mg^{+2}和 Al^{+3}离子分别以对称形式占据 3A 位和 B 位。锌和镉铁氧体具有这种结构，这两种铁氧体是非磁性的。

在倒尖晶石结构里，所有的二价离子处在 B 位，三价离子分占 A 位和 B 位。我们感兴趣的铁氧体尖晶石具有倒尖晶石结构，8 个 Fe^{+3} 离子占据在 A 位，其余的二价和三价离子占据 B 位。倒尖晶石结构的分子式是 $Fe^{+3}(Me^{+2},Fe^{+3})_2O_4$，式中 Me 是二价金属离子，如 Fe^{+2}，Mn^{+2}，Ni^{+2}，Co^{+2}，Zn^{+2}，Cu^{+2}或 Mg^{+2}。

• p. 691 •

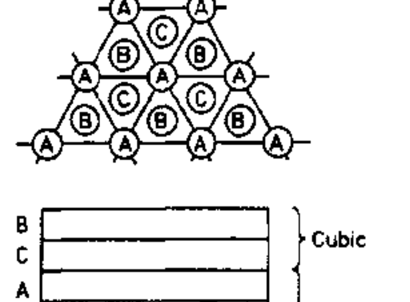
如前所述，中间过渡型的配置也是可能的。因此，离子可能的分布范围能用 $Me_x Fe^{+3}_{1-x}[Me_{1-x}Fe^{+3}_{1+x}]O_4$ 通式表示，式中括号内的离子占据八面体位置，括号外面的离子在四面体位置。如果是完全随机分布，$x=\frac{1}{3}$；对于正常尖晶石，$x=1$；而对于倒尖晶石，$x=0$。典型的四面体和八面体位置的半径分别是 $0.058<r_{tet}<0.067$nm 和 $0.070<r_{oct}<0.075$nm(Smit 和 Wijn，1959c)。较小的常常带有较多电荷的离子倾向占据 A 位。表 13-6 列出了几种铁氧体的阳离子分布情况，阳离子在八面体和四面体位置的分布受离子半径大小和阳离子位置择优性支配，这些尚在研究之中(Gorter，1955；Smit 和 Wijn，1959c)。保持电荷中性也是必要的。也可以形成其它氧化物尖晶石，其中的阳离子如 Li，Sn，Ti 和 V 等，电荷变化从 +1 到 +6，离子半径可以从 0.05nm 到甚至 0.1nm。不同的氧化物尖晶石完全互溶，从而有较宽的组分和磁性能变化范围并被保持尖晶石结构。

表 13-6 简单尖晶石铁氧体的阳离子分布[a]

铁氧体	金属离子分布	
	A 位	B 位
Fe_3O_4	Fe^{3+} ↑	Fe^{3+} ⇓ Fe^{2+} ↓
$MnFe_2O_4$	$0.8Mn^{2+}$ ⇑ $0.2Fe^{3+}$ ⇑	$0.2Mn^{2+}$ ⇓ $1.8Fe^{3+}$ ⇓
$ZnFe_2O_4$	Zn^{2+}	Fe^{3+} ⇓ Fe^{3+} ⇓
$NiFe_2O_4$	Fe^{3+} ⇑	Ni^{2+} ⇓ Fe^{3+} ⇓
$NiZnFe_2O_4$	$Zn^{2+}Fe^{3+}$ ↑	Ni^{2+} ↓ Fe^{3+} ⇓

[a]来源：Smit 和 Wijn (1959a).

13.4.2 六方铁氧体结构



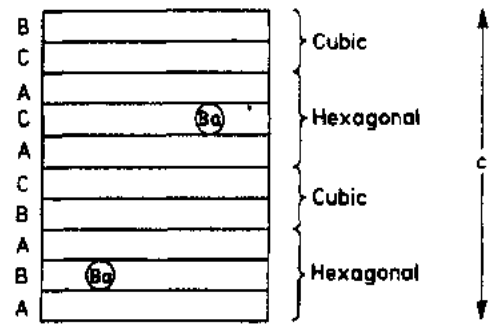


图 13-5 钡铁氧体结构的示意图
(Smit 和 Wijn, 1959a; Cullity, 1972)

在商业上有重要意义的六方铁氧体是具有近似组分为 $PbFe_{7.5}Mn_{3.5}Al_{0.5}Ti_{0.5}O_{19}$的磁铁铅矿矿物结构。典型的六方铁氧体组分是 $BaFe_{12}O_{19}$ $SrFe_{12}O_{19}$和 $PbFe_{12}O_{19}$(或 $BaO\cdot 6Fe_2O_3$, $SrO\cdot 6Fe_2O_3$ 和 $PbO\cdot 6Fe_2O_3$)(参见表 13-5),它的晶体结构要比尖晶石复杂得多。这种晶体结构的一个明显特点是晶轴长短,晶轴比($c:a$)是 2.32nm : 0.588nm 或大约是 4 : 1。六方基本晶胞如图 13-5 所示是由 10 个氧离子层组成,晶格也是一种由立方和六方组成的密集堆积氧离子结构。在一个原胞里,每层含有四个大尺寸离子,连续四层每层含四个氧离子接着第五层含三个氧离子以及一个钡离子。与尖晶石结构不同,在六方铁氧体里铁离子分布在三种不同类型的间隙位置:四面体,八面体和被五个氧离子环绕着的第三种位置。关于这种复杂结构的进一步细节和它的变化,读者可参阅 Smit 和 Wijn(1959d)。

13.4.3 石榴子石结构

• p. 692 •

石榴子石是一种比较珍贵的宝石,它具有一种复杂的立方结构。石榴子石的典型成分是 $3MnO\cdot Al_2O_3\cdot 3SiO_2$ 或 $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$,像钇(Y)和钆(Gd)等某些三价离子可置换天然石榴子石中二价(Mn^{+2})和四价(Si^{+4})离子的组合,使它完全不含硅,这就形成了一类重要的通式为 $M_3^{+3}Fe_5^{+3}O_{12}$的微波铁氧体。式中 M^{+3}是稀土离子或钇离子。自从 Guillot 详尽论述了石榴子石(本丛书的 3A 卷第 8 章),人们已充分认识到石榴子石立方晶胞是大的,其晶格常数大于 1.2nm,含有 160 个原子。铁离子以 3 : 2 的比例分布在四面体和八面体的位置,形成了两套反平行的次格子。由于 M^{+3}离子比较大,才能容纳在八面体位子,结果形成了十二面体位置的第三套次格子。在这套次格子里,每个 M^{+3}离子被 8 个氧离子有些不规则地环绕着(Smit 和 Wijn, 1959e)。

13.5 本征及非本征特性

要实现亚铁磁性陶瓷的最佳性能,首先需要对磁性材料的本征特性和非本征性能之间的区别有清楚的了解。如名词本身含义,本征特性是指它对显微结构的变化不敏感,特别是饱和磁化、居里温度、结晶各向异性和共振频率,一旦确定了材料的基本分子单位里的化学组分后,它们和显微结构没有关系。这些性能可以从无缺陷单晶中测量获得。非本征性能对显微结构是高灵敏的,这类性能中几个主要的是磁导率、磁滞回线、共振线宽和

磁损耗(磁滞、涡流和剩磁)。这些性能是受到材料制备方法、化学均匀性、微晶和晶粒尺寸、烧结密度和非磁性包裹体,包括所含的气孔、气孔大小及气孔分布等影响的(参见表13-7)。因此,试图通过调节显微结构来改变居里温度或者反过来仅仅通过调整材料的化学组分而又忽略了显微结构来修正磁导率或控制磁损耗都是徒劳的。有关本征特性和非本征性能的详细描述,读者可参阅 Tebble 和 Craik(1969a)、以及 Bradley(1971)。我们仅仅讨论磁化、各向异性、磁致伸缩和磁滞回线等性能的一些基本原理。

表 13-7 铁氧体的本征特性和与显微结构有关的表观性能[a]

本征特性	非本征特性
饱和磁化	磁导率
晶体各向异性	磁损耗
磁致伸缩	磁滞回线
居里温度	能量积
铁磁共振(FMR)	铁磁共振(FMR)线宽
晶格电阻率	体电阻率
热膨胀	挠曲强度
杨氏模量	晶粒尺寸

[a]来源:Bradley (1971),Smit 和 Wijn (1959a).

• p. 693 •

13.5.1 Zn 置代的 MnZn 铁氧体的磁化强度

尖晶石铁氧体,其中分布在四面体(A)位和八面体(B)位的阳离子通过中介 O^{-2} 离子构成了三种类型的磁相互作用,即为 A-A,B-B 和 A-B。在这三种相互作用中,A-B 相互作用是主要的,它造成了 A 和 B 两套反向磁化次格子。总磁矩 M_s 等于 A 位和 B 位离子饱和磁矩 M_A 和 M_B 的差。此外,B 次格子的饱和磁矩大于 A 次格子,净饱和磁化强度 $M_s=|M_B-M_A|$。

几种简单铁氧体的饱和磁化强度理论计算值和实验测试数据参阅表 13-8(Smit 和 Wijn,1959c)。

表 13-8 0°K 时简单铁氧体玻尔(Bohr)磁子的磁矩[a]

铁氧体	理论计算值	实验测试数据
$MnFe_2O_4$	5	4.6
$FeFe_2O_4$	4	4.1
$CoFe_2O_4$	3	3.7
$NiFe_2O_4$	2	2.3
$CuFe_2O_4$	1	1.3
$MgFe_2O_4$	0	1.1

[a]来源:Smit 和 Wijn (1959a).

人们较早就发现尖晶石晶体有较宽的化学组分变化范围以及 A 和 B 位离子置换的

调节能力，从而使 M_s 值有一定的范围。

一个有趣的、在技术上有应用价值的、具有典型亚铁磁性的例子是混合型锌铁氧体，其中二价非磁性锌离子置换了锰和镍等二价磁性离子，对A位有很强选择性的锌离子置代适当比例的 Fe^{+3} 磁性离子，迫使后者去占据B位。在0K时，可以预示，A亚格子的磁化强度减小，B亚格子的磁化强度增强，结果使混合铁氧体的磁化强度有一净增加。尽管理论上讲饱和磁化强度应该随着锌含量的增加而线性地增大，但超过某一点时，反铁磁性耦合开始消失，同时B格子的离子自己开始互相反平行排列起来，铁氧体的净磁化强度也将消失，如图13-6(Guillaud，1951)所示。相互作用减弱的另外一个结果是居里温度的连续下降。

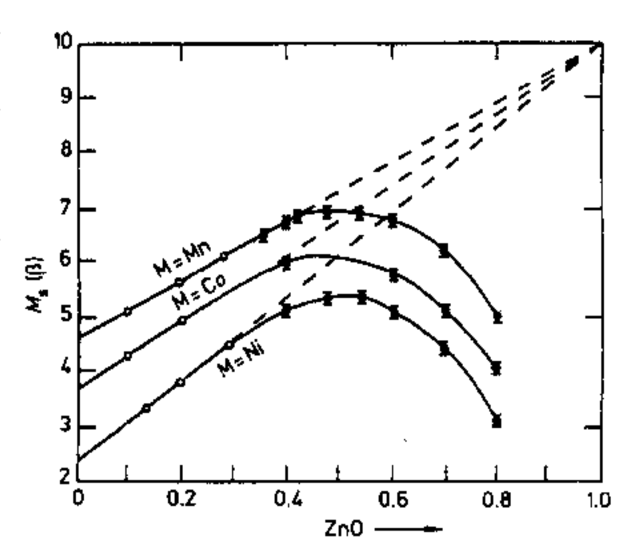


图13-6　Zn置换M的 MFe_2O_4 尖晶石结构铁氧体的自发磁化变化(Guillaud，1951)

13.5.2 磁各向异性

· p. 694 ·

磁各向异性简单意思是磁化呈现方向依赖性。在晶体材料里，磁矩往往趋向于较稳定地沿某一结晶轴排列，此方向称之为易磁化方向或最小各向异性能方向。例如，一个铁单晶倾向沿立方棱[100]方向磁化，而镍的易磁化方向沿体对角线[111]方向。在大多数尖晶石铁氧体里，体对角线[111]是易磁化方向，除了钴铁氧体，它的易磁化方向是沿立方棱[100]。如果一定要使磁化强度矢量从易磁化方向移到一个较难磁化的方向，必须要由外磁场提供能量，用各向异性常数 k 来度量这一能量。立方晶系晶体的各向异性能量 E_a 可以表示为

$$E_a = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \cdots \tag{13-2}$$

式中，对于一种特定的材料，K_1 和 K_2 分别是沿[110]和[111]方向的一阶和二阶磁晶各向异性常数，在公制中用 erg/cm^3 或 J/m^3 表示；α_1，α_2 和 α_3 是离子磁矩相对于三个晶体方向的方向余弦。在有实际应用价值的温度范围(−40℃−80℃)内，K_2 相对于 K_1 是非常小的，可以忽略不计。这里应强调的是磁晶各向异性仅仅是晶体结构和化学组分的单一函数，与显微结构无关。

铁氧体晶体各向异性的多方面研究认为绝大多数情况“单个离子”的作用是主要的，是特定离子和它在尖晶石晶格中占据的位置两者的函数(Yosida和Tachiki，1957；Wolf，1961)。“单个离子”的作用强烈地依赖于特定次格子的磁化强度，磁化强度又高度依赖温度。所以，总各向异性也是和温度有密切关系的，可参阅13.7.1节。

对于材料而言，除了晶体各向异性的本征特性之外，还有一些其它的各向异性，如形状各向异性、应力各向异性、磁场退火和塑性形变引起的各向异性。进一步细节可参阅

Cullity(1972c)和 Heck(1974e)。了解各向异性和磁致伸缩对于设计有各种磁功能的材料是非常重要的。

13.5.3 磁致伸缩

几乎所有的磁性材料在磁化过程中都经历了体积变化。除了各向同性的变化之外，晶体还会沿外磁场的方向产生长度变化。这种变化可以是正的，也可以是负的。在某一极限之前，变化幅度和磁场强度成正比，超过极限时就不再变化。在 1842 年，Joule 首先报道了这一现象，随后经 Webster 在 1925 年证实的。Joule 观察到，一块铁被磁化后，它在磁化方向伸长，而在横向收缩。这种性能称之为磁致伸缩。也就是说，伴随磁化强度从零变到饱

· p. 695 ·

和，长度方向上相对变化称之谓磁致伸缩，通常用符号 λ，而不用 ϵ 表示，后者是由外机械应力引起的应变。除了二价铁的铁氧体外，所有的铁氧体表现负磁致伸缩，也就是说在磁化方向长度减小。二价铁的铁氧体是正磁致伸缩。因此有可能在一个混合铁氧体的固溶体里，把净磁致伸缩调节到零。对于晶粒随机取向的多晶尖晶石铁氧体，平均饱和磁致伸缩系数或形变系数 λ_s 可表示为

$$\lambda_s = \frac{2}{5}\lambda(100) + \frac{3}{5}\lambda(111) \tag{13-3}$$

式中，$\lambda(100)$和 $\lambda(111)$分别是在立方棱和体对角线方向的磁致伸缩系数(Tebble 和 Craik，1969b)。

13.5.4 磁滞回线的类型

图 13-7(a-d)表示铁氧体四种不同类型的磁滞回线：(1)普通回线；(2)恒磁导率回线；(3)高磁导率回线；和(4)矩形或正方形回线(Heck，1974f)。

普通回线出现在由随机取向晶体组成的材料中，其磁致伸缩能大于磁晶各向异性能。中等磁导率和较高损耗的铁氧体常常是这种情况。B_r/B_s 比是大约在 0.5－0.75。

含 52mol%－54mol%氧化铁的 MnZn 铁氧体具恒磁导率回线。K_1 和 λ_s 是非常小，甚至接近于零(Ohta，1963)。Röss 还讲到恒磁导率回线只在均匀无空隙细晶粒的结构中看到。在这种结构里，畴壁很容易移动，而且基本上是可逆的。恒磁导率意思是磁导率是个常数。因此只要外加一个很小的磁场，很快就达到峰值磁导率，而且随着磁场强度的增加，磁导率几乎没有变化。B_r/B_s 比明显低于 0.5。很窄的回线表明极低的磁滞损耗。这种回线是高磁导率铁氧体的特征。

高磁导率回线的特征是在低磁场强度下，有低且恒定的磁导率和接近于零的磁滞损耗。高于称之为临界场或稳定场的某一特定磁场强度时，磁导率不再保持恒定而是开始急剧增加，随着磁场在逐渐增大的范围里往复循环，B-H 线逐渐形成剩磁和矫顽力基本为零的回线(Cullity，1972c)。最后，如果材料被饱和磁化，原先的畴结构完全被破坏，其磁滞回线亦从在图 13-7c 见到的高磁导率回线变到图 13-7a 所示的普通回线。

· p. 696 ·

经过退火过程处理的材料呈现高磁导率回线。猜想退火使离子或空位形成某种内部有序，或者通过位错或缺陷的扩散形成某种有序。因此，诱发了各向异性，有助畴壁在退火

中所占据的位置上稳定下来。所以，外加弱磁场时，处于深能阱的畴壁仅仅作了弹性形变。当外加磁场除去时，迅速回复到起始位置。但是，在强磁场的影响下，内部有序被不可逆地扰乱了，高磁导率效应也消失了。铁含量在60mol%左右的铁氧体常常有高磁导率效应(Röss，1959，1971a)。钴和过量氧的存在也似乎有利于形成高磁导率回线。在低铁含量的MnZn和NiZn铁氧体里，要在非常低的温度(−45℃至−80℃)和接近居里温度时方才能观察到高磁导率回线。由于具高磁导率回线的MnZn和NiZn铁氧体的不稳定性就限制了它们的应用范围(Röss，1971a，Slick，1971，Dixon等，1977)。

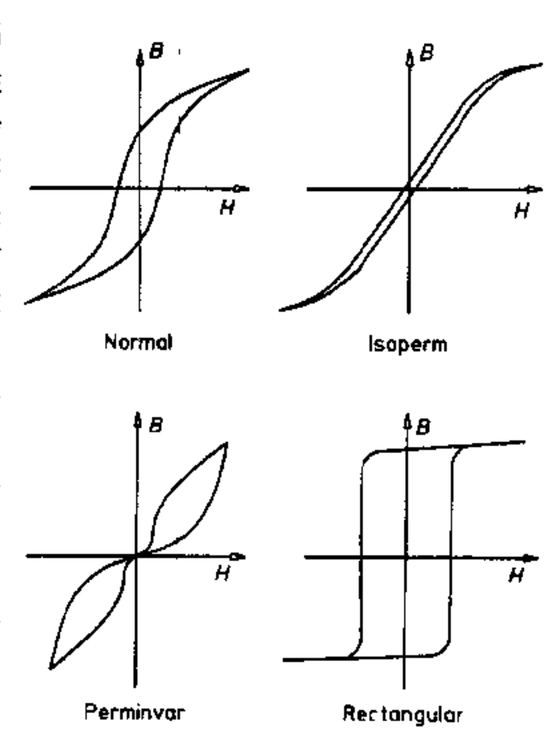


图13-7 不同类型的磁滞回线

矩形或方形回线通常是指剩磁比(B_r/B_s)为0.8—1.0的磁滞回线。有两种矩形：自发矩形是由于晶体巨大的各向异性引起的。感生矩形是由于磁致伸缩效应。方形回线铁氧体因为在信息存贮和检索(存贮磁芯)方面的应用正变得越来越重要。当今，这一领域还只具有学术意义，进一步的有关信息，读者可参阅Tebble和Craik(1969c)，Heck(1974a)，和Slick(1980)。

13.6 铁氧体制备

13.6.1 引言

铁氧体制造是非常精细的，因此，铁氧体制造商必须调整生产工序使之与设备相适应。整个制备过程可分为四个主要步骤：1)粉体制备；2)将粉体压制成形状和尺寸符合要求的磁芯；3)烧结；4)加工(或机械加工)。每一道工序都必须在前一道工序的基础上优化设计。图13-8(a)表示用传统工艺制备软磁铁氧体各道工序的流程图，图13-8(b)描述用于研究和中试的非传统粉体制备过程示意图。

若要更详细了解陶瓷制备过程，读者可参阅本丛书17卷《陶瓷制备》。有关铁氧体制备的详细情况可参阅Goldman(1991)，Parker(1990)和国际铁氧体论文集(1971，1976，1981，1985和1989)。

13.6.2 粉体制备

13.6.2.1 传统工艺

原料选择

选择原料时常常需要考虑下列因素：1)纯度；2)颗粒大小；3)比表面积；4)配料；5)碾

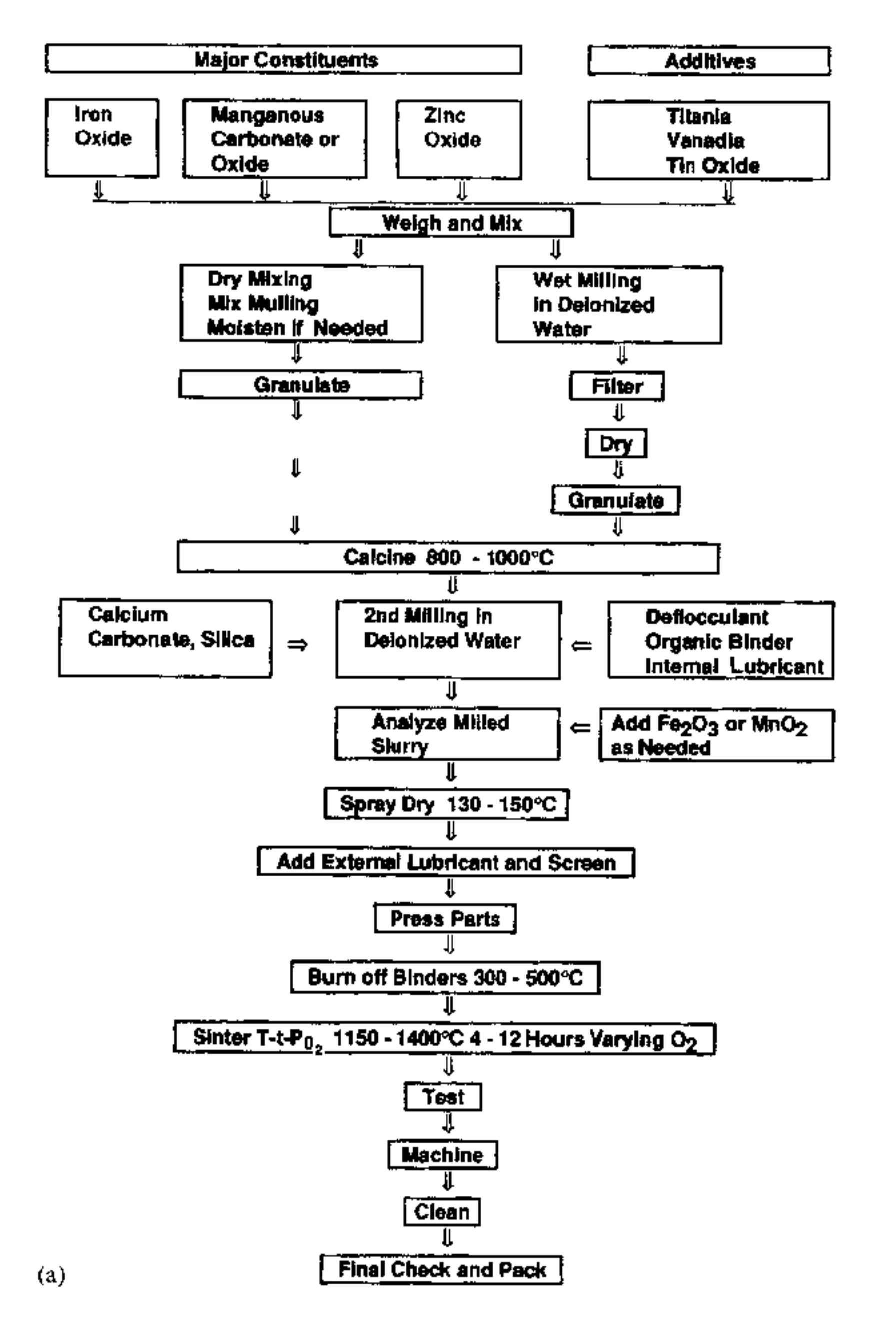


图 13-8(a) 传统工艺制备软磁铁氧体

• p. 697 •

磨和 6)成本。同其它高性能电子陶瓷一样，常常选择实际可用的、有最高反应活性的铁氧体原料。一般说来，颗粒越细，越容易进行热处理；粉体的反应活性越高，最终产品也越均匀。Chol 等(1968)及 Chol 和 Aubaile(1971)提出了 MnZn 粉体的反应活性指标，将首先出现锌铁氧体的温度作为测量 Fe_2O_3 活性的指标，将 Mn 溶入锌铁氧体的温度作为氧化锰活性的指标。

成本是常常需要认真考虑的，特别是在消耗性的应用方面。用在廉价的价格标记的消费类铁氧体，使用便宜的原材料，常包括天然的或经过选矿的氧化铁。对未经提纯的钢厂

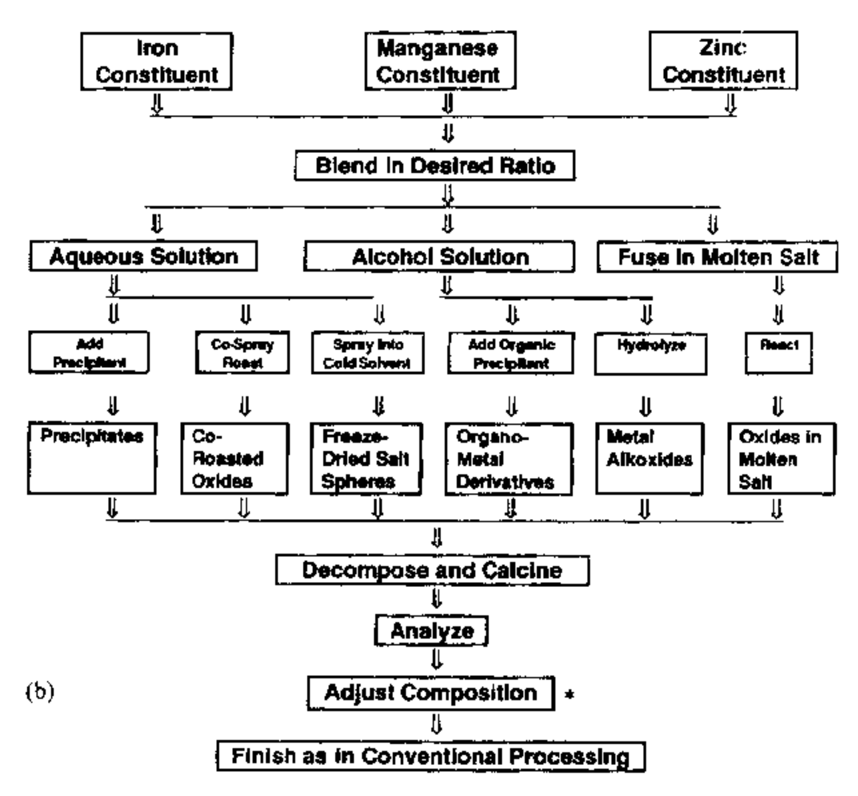


图 13 8(b) 非传统工艺粉体制备示意图

酸洗废液进行焙烧得到的氧化铁是一种较好的，适于中等需求的原料。若制备高磁导率 MnZn 铁氧体就需要最高纯度的原料。表 13-9 列出了一些商售氧化铁的几种杂质含量范围，也列出了高纯氧化铁的几种杂质含量。在所有的电子陶瓷中，若以每公斤陶瓷材料部件的成本（以美元计算）来比较，铁氧体的价格是最低的（Röss，1982）。

表 13-9 商售氧化铁的主要杂质分析结果

商售牌号	$\%Fe_2O_3$	$\%SiO_2$	%CaO	%Cl	比表面[a]
1. 天然矿石	97—98	1—2	0.3—0.4	—	coarse
2. 精选矿石	99.6	0.2	0.02—0.05	—	2.7
3. 磨削屑	98	0.11	—	-	$d=53\mu m$
4. 铅基钙	99.4	0.1	0.1	0.05	coarse
5. 钡轴承合金	99.3	0.025	0.04	0.05—0.2	3—4
6. 钡轴承合金	98.7	0.02	0.05	0.15	3
7. 钡轴承合金	99.2	0.015—0.05	0.02—0.06	0.1	2.6
8. 钡轴承合金	99.3	0.01—0.02	0.01—0.02	0.15	2.6
9. 焙烧硫酸亚铁	99.5	0.015	0.02	—	8.3
		高纯氧化铁			
1.	99.3	0.006	0.008	0.07	5—6
2.	99.3	0.005	0.001	—	5—6
3.	99.4	0.003	0.001	—	5—6
4.	99.5	0.001	0.001	—	16—20

[a]比表面积（m^2/g）。

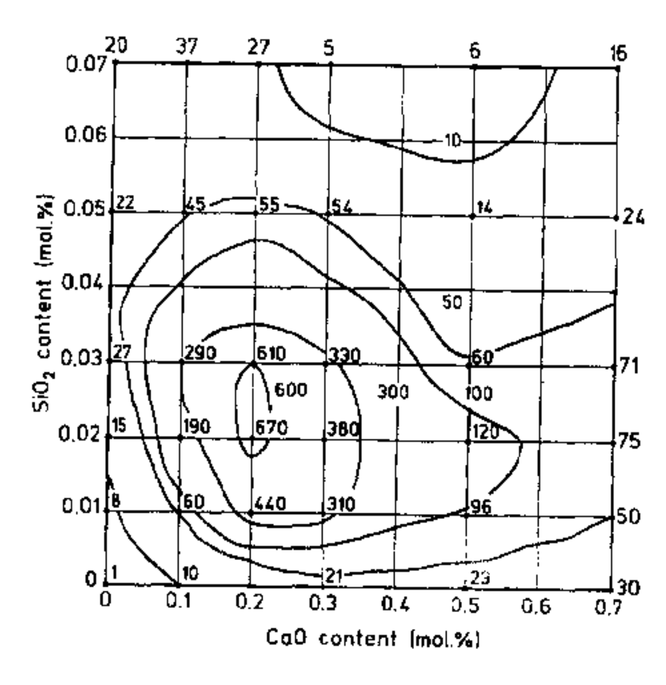


图 13-9 SiO_2 和 CaO 添加剂对 $Mn_{0.68}Zn_{0.21}Fe_{2.11}O_4$ 铁氧体在 100kHz 时电阻率的影响(Akashi,1961)

• p. 698 •

杂质和添加剂

通过精心设计,使之偏离纯金属铁氧体,如 $MnFe_2O_4$ 或 $NiFe_2O_4$,可以得到铁氧体的许多有用的性质。前面我们看到在 Mn 铁氧体晶格里包含 ZnO 会产生有益影响。在这一节里,我们主要讨论在铁氧体总化学组分里占几个 ppm 到小于 2wt%的某些杂质和添加剂。CaO 和 SiO_2 是两种通常出现并需要检测的杂质,同时它们也可作为对铁氧体性能产生有益作用的添加剂加入。Guillaud 在 1957 年观察到 CaO 作为杂质存在可显著降低涡流损耗。早期的这一发现推动了对添加剂的研究。人们注意到偏析在晶界的 Ca 在晶粒之间形成了电绝缘层,还发现 CaO 可以提高大多数铁氧体的力学性能(Johnson 等,1981;Akashi,1961)。SiO_2 也是一种讨厌的,必须控制其含量的杂质。如图 13-9 所示,它和 CaO 一起可以使晶界电阻率达到最大,从而降低了至少在 100kHz 时的高频损耗(Akashi,1961)。TiO_2,SnO_2 和其他氧化物可用来降低损耗和控制磁导率的温度变化(Stijntjes 等,1971)。在这几年里,人们研究了各种各样的添加剂,它们被用来达到以下一个或几个目的:1)有助于烧结和致密化;2)调整晶界来控制电性能和力学性能;3)调节主晶格性能。要更全面了解有关添加剂的作用,读者可参阅 Guillaud(1957),Lescroel 和 Pierrot(1960),König(1974),Ghate(1977)和 Johnson 与 Ghate(1985)。

• p. 699 •

混料

原料混合可以采用几种方法,其中有些还包含了降低颗粒度。混料可以分为湿法,半湿法或干法。表 13-10 列出了几种混料方法和它们的优缺点。

• p. 700 •

表 13-10 传统工艺混料方法

混料类型	设备	干燥方法
湿法	球磨机	喷雾干燥
湿法	球磨机	容器干燥
湿法	球磨机	压滤或真空过滤后用传输带或干燥箱干燥
湿法	砂磨机	容器或喷雾干燥
湿法	气流粉碎机	容器干燥混合
半湿法	搅拌机	传输带或其他连续干燥
半湿法	搅拌机	干燥箱或旋转焙烧造粒
干法	气流粉碎机	不需要干燥

13.6.2.2 非传统工艺

人们发展了几种非传统粉体制备方法以达到以下一个或几个目的：1)化学均匀的粉体；2)有活性的粉体；3)精确控制化学组分；4)提高纯度；5)控制颗粒尺寸和形状。一些比较重要的软磁铁氧体的非传统制备方法是：1)共沉淀(Goldman，1977；Bo 和 Leyi，1981)；2)共喷雾焙烧(Ruthner 等，1971；Wagner，1980)；3)冷冻干燥(Schnettler 和 Johnson，1971)和溶胶-凝胶合成(Regazzoni 和 Matijevic，1983；Sainamthip 和 Amarakoon，1987)；4)熔盐合成(Kimura 等，1983；Wickham，1960)；和 5)有机前驱体(Wickham，1960)。这些方法中只有两种已经具有有限的商业实用性。用小批量共沉淀工艺制备的材料能够满足如记录磁头等特定的应用要求。

共喷雾焙烧工艺在商业上用得比较多。目前有两个大的铁氧体制造商正用这种工艺生产粉体供它们内部使用。喷雾焙烧能够紧紧地控制所希望的化学组分，此工艺可以减少一批产品内的组分波动。Okutani 和 Mori(1989)比较了传统工艺和喷雾焙烧这两种方法制备的粉体化学组分变异。他们观察到，传统工艺制备的 MnZn 铁氧体组分的 Fe：Mn 比是 4.133±1.521，而喷雾焙烧法制备的 Fe:Mn 比是 3.327±0.271。同样的，传统法的 Zn：Mn 比是 0.4808±0.076，喷雾焙烧工艺是 0.412±0.032。

13.6.2.3 焙烧

由氧化物、碳酸盐或喷雾焙烧氧化物等组成的混合粉体，不管是用传统的还是非传统工艺制备的，在大多数情况里都不适宜直接压制成部件。焙烧是一道工序，在这一步骤里，
• p. 701 •
将这样一批原料或“红色混合物”(红色氧化铁显露的颜色)通常在空气环境中加热到 800－1000℃，使之转变为尖晶石结构。焙烧主要达到以下三个目的：1)使碳酸盐之类的原料分解和氧化物反应形成尖晶石；2)提高粉体密度和减少最终烧结时的收缩率；3)使粉体在辅助工艺后具有可压制性。表 13-11 概括了铁氧体形成过程的一系列化学反应。

表 13-11 铁氧体形成过程中的代表性反应

1. 碳酸盐等分解	$MnCO_3 \Rightarrow MnO + CO_2$	500－700℃
2. 锌铁氧体形成	$ZnO + Fe_2O_3 \Rightarrow ZnFe_2O_4$	670－850℃
3. 锰铁氧体形成	$MnO + Fe_2O_3 \Rightarrow MnFe_2O_4$ $1/3Mn_3O_4 + Fe_2O_3 \Rightarrow MnFe_2O_4 + 1/6O_2$	630－850℃ 800－1000℃
4. 锰锌氧体形成	$MnFe_2O_4 + ZnFe_2O_4 \Rightarrow MnZnFe_2O_4$	700－1000℃
5. 铁铁氧体形成，铁铁氧体与 MnZn 铁氧体形成固溶体	$3/2Fe_2O_3 \Rightarrow FeFe_2O_4 + 1/4O_2$	950－1200℃
6. 在非平衡冷却条件下，烧结和冷却时铁氧体的氧化	$Mn_{1-x}^{2+}Fe_{2}^{2+}O_{4}^{2-}{}_{x/4}O_2 \Rightarrow Mn_{1-x}^{2+}Fe_{2}^{3+}{}_{x}[\ ]O_{4+x/2}$	

13.6.2.4 碾磨

焙烧后的铁氧体混合物还是相当粗的，其硬团聚体的范围是 0.5mm－2cm，还必须用碾磨来粉碎。在碾磨时，焙烧过的颗粒被破碎而显露出它们的中心部位，这些新表面与原先外表面相比较，或者是未经反应的，或者是反应不完全的。在压制成型部件的烧结过程中，颗粒新表面将提供反应活性或驱动力，对某些特定应用来说，如微波应用的石榴子石，化学均匀性是关键的，碾磨工序后还可进行二次焙烧和碾磨。

13.6.2.5 有机粘结剂和添加剂

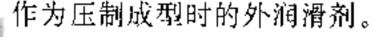
某些添加剂，主要是有机分散剂、粘结剂、增塑剂和润滑剂，大部分是在碾磨过程中加入。在某些情况下，也可在碾磨过的料浆干燥后加入。加入粘结剂等添加剂的主要目的是使粉体能自由流动，使粉体容易被压制成复杂形状，随后转运到下一道工序时也不会碎裂。当前铁氧体最常用的粘结剂是聚乙烯醇或PVA。根据分子量和粘度的大小，有几个等级的 PVA 可供使用。当 PVA 被烘干时会在颗粒团聚体周围形成一层硬壳，在压制过程中难以被压碎，因此常常使用像聚乙烯二醇那样的增塑剂使颗粒软化，也能用甘油。用作

• p. 702 •

粉体润滑剂的另一种添加剂是硬脂酸锌粉末，它在球磨时加入作为内润滑剂，或者加到干燥后粉末中去作为外润滑剂或模具润滑剂，有助于粉体压制成型。

13.6.2.6 喷雾干燥

喷雾干燥工序将碾磨好的料浆（湿的混合物）转变成自由流动的致密球状粉体。这个工序是在一个高的不锈钢容器（近似线度，直径 1－5m，高 4－20m）里，对着逆向热空气流（110－300℃），料浆液滴大小受到控制。喷雾干燥条件按这样调节，即使大部分喷雾干燥后的粉体能筛过－120＋220 目（美国筛网）。混入干的润滑剂如硬脂酸锌粉末（1.4wt%）



作为压制成型时的外润滑剂。

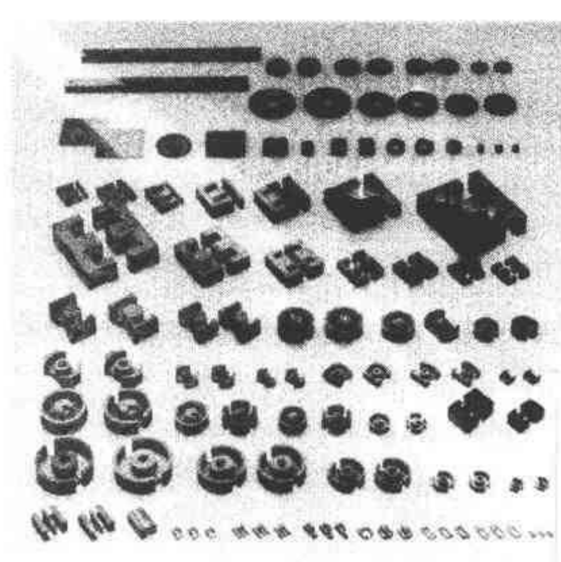


图 13-10 有代表性的铁氧体磁芯形状

13.6.3 压制成型的困难

铁氧体比金属带状磁性部件有一个优点，即它能做成各种各样形状（图 13-10）。磁性组件设计者关心的是磁芯的形状和尺寸，以便能产生最大的磁通量容积和良好的磁回路，同时还关心绕线磁芯容易装配等结构装配问题。到目前为止，铁氧体供应商们已经开发了几种形状的磁芯，包括壶型磁芯、E 型磁芯、EP 型磁芯、Q 型磁芯和螺旋管型磁芯等等。第一步用模具将喷雾干燥后的粉体压制成组件生坯，然后烧结生坯使之接近所希望的最终形状和尺寸。烧成组件的尺寸是由生坯密度，烧结时的

收缩率和模具的尺寸所决定的，通过精心设计能使这三种因素得到协调。生坯密度是由铁氧体的化学性质、粉体特性、粘结剂含量和压制时的压力所决定的。烧结时的收缩率取决于碾磨后粉体的反应活性，粘结剂含量和烧结条件（温度、时间和气氛）。烧结时线收缩率的变化范围大约是 12%－20%，基本上是 14%－17%。

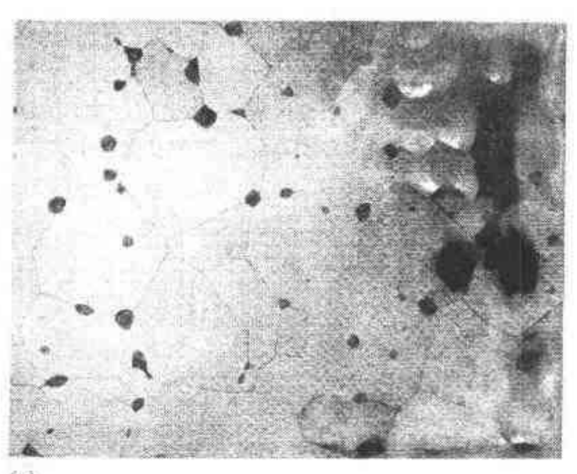
错误的模具设计或压力设置，或者不恰当的粉体制备工艺都会对最终产品造成几个问题，它们包括：1）尺寸不正确；2）组件变形；3）组件开裂；4）内部气孔；5）模具脱模和表面粗糙；和 6）组件分层。

13.6.4 烧结

烧结是极其关键的、也是花费最多的一道工序。如果处理得仔细的话，就能得到晶体结构、氧化状态、显微结构和物理性状均符合要求的铁氧体磁芯。有关

• p. 703 •

氧化物和铁氧体烧结的一般性背景材料，读者可参阅 Coble 和 Burke（1964），Blank（1961），Reijnen（1968），Kuczynski（1971），Stuijts（1971），Paulus（1971），Morineau 和 Paulus（1975），以及 Yan 和 Johnson（1981）。Gallagher 等在 1978 年讨论了失锌对 MnZn 铁氧体磁导率的影响。



(a)

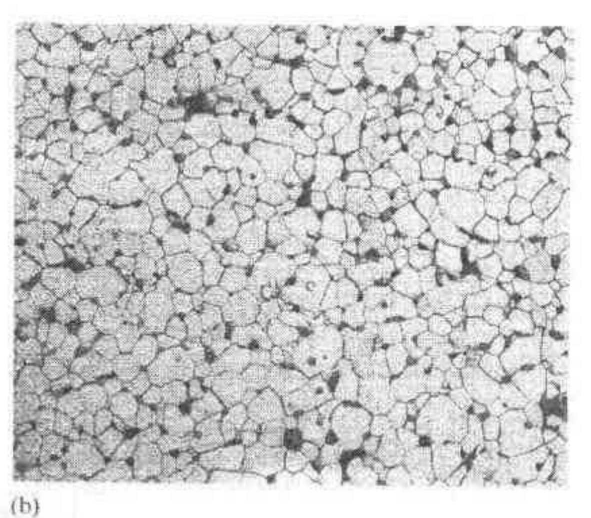

(b)

图 13 11　两种有代表性的铁氧体显微结构：(a)高磁导率 MnZn 铁氧体($\mu_i \approx 23000$,300x)；(b)低损耗 MnZn 铁氧体(100kHz 时 $\mu_0 \approx 650000$,750×)

不同用途的产品可以有不同的磁性规格需要有特殊的烧结环节，但是对于所有用途的产品来说，有几个烧结要素是共同的，它们是：1）完全形成尖晶石结构；2）达到化学均匀性；3）获得均匀的显微结构。利用一个 MnZn 铁氧体例子，形成铁氧体的代表性反应见表 13-11。

根据不同的应用目标可对下列参数进行优化选择：1）平均晶粒尺寸和尺寸分布；2）气孔率和气孔位置（晶粒内或晶粒间）；3）密度；4）金属离子价态（Fe^{+2}，Mn^{+3}等）；5）晶界状态（晶界层的化学性质和厚度）。

一般来说，对于高磁导率的应用，希望最致密的结构，具有最高纯度，最均匀的晶粒尺寸，存在的任何气孔应当在晶粒间，晶界厚度应当薄致使畴壁可以无阻碍地越过晶界。对于高频低损耗的应用，最好要晶粒尺寸小，晶界比较厚且较明显。图 13-11(a)和(b)分别示出高磁导率铁氧体和低损耗铁氧体（无线电通讯级）的有代表性的显微结构。

13.6.4.1 铁氧体窑炉

铁氧体窑炉可分为非连续式(或周期式)或连续式。非连续式窑炉大多用来烧制少量、小尺寸、高品质的,或者单位重量价格较高的定制的磁芯。此外,还可用来烧制需要很长烧结周期(一周或一周以上)的尺寸很大的组件。用非连续式窑炉,因为需要较长的烧结时间和装炉,出炉时所需耗费的劳动力,烧制成本通常是比较高的。从经济原因考虑,大批量的标准无线电通讯和电源铁氧体磁芯通常是使用连续窑炉(隧道窑)。

· p. 704 ·

13.6.4.2 烧结周期

由于进行烧结的物体随应用而变,烧成条件(包括温度和气氛)也要作相应的改变。后

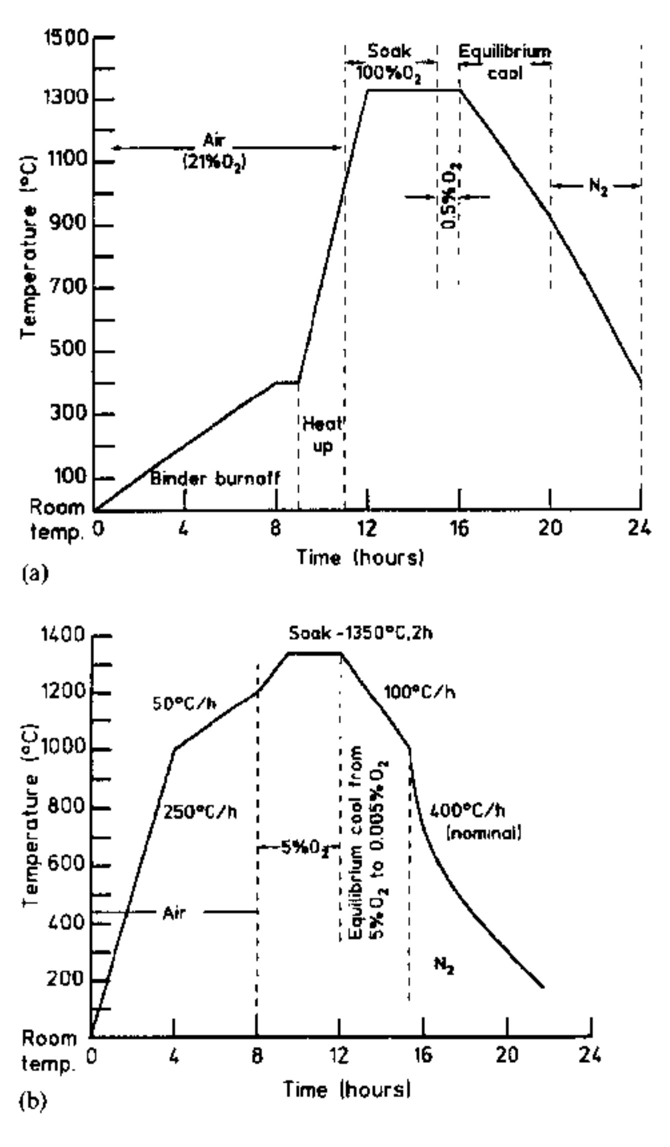


图 13-12 理论上的烧结周期:(a)中等磁导率铁氧体;(b)高密度功率铁氧体。粘结剂排烧为一个独立周期

面我们将看到，对于不同类型的铁氧体(MnZn 和 NiZn)和不同的用途(例如功率与高磁导率)，烧结周期也可以不同。

铁氧体的烧结周期包括四个明确规定的区域：1)粘结剂排烧区；2)升温区；3)高温保温区；4)冷却区。图 13-12(a)和(b)分别示出中等磁导率(5,000μ_i)MnZn 铁氧体和高密度功率铁氧体的典型烧结周期。图 13-13 表示平衡气氛冷却图(Slick,1971)。

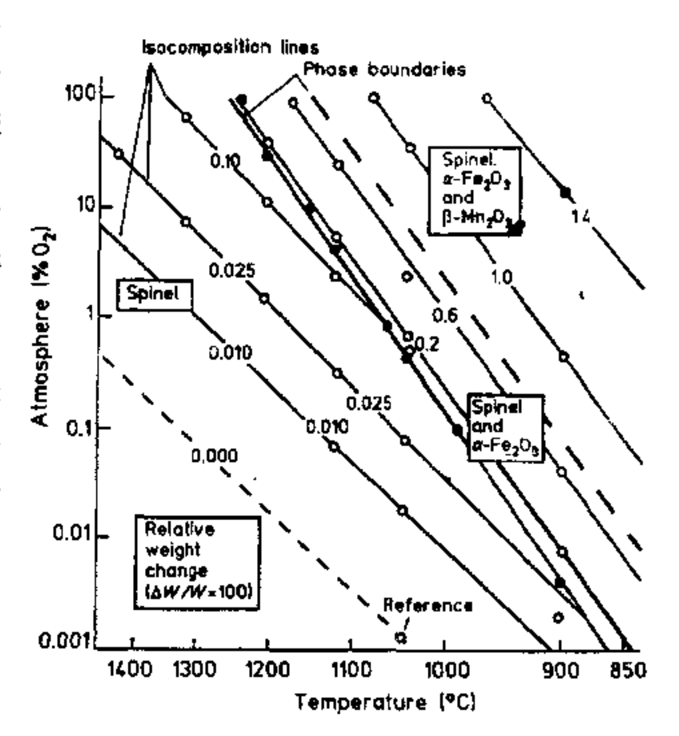


图 13-13 $(MnO)_{0.268}(ZnO)_{0.183}(Fe_2O_3)_{0.549}$系统平衡重量变化是气氛氧含量和温度的函数

· p. 705 ·

粘结剂排烧

任何铁氧体烧结过程的第一步是排除为便于压制成型而加入的粘结剂。粘结剂排烧的常规温度范围是在 350—500℃。排烧粘结剂时必须非常小心，不要排烧得太快，否则会放出大量燃烧气体和使大组件开裂的危险。排烧时间取决于磁芯尺寸，可以在 4—8h 时间变动。如果排烧不完全，残余的碳元素可以使某些氧化物在高温下还原。为了降低燃烧气体的释放速率和防止磁芯开裂或形成微裂纹，Ghate(1981)提出了一种可以相继烧去由几种粘结剂组合的粘结剂且不留下残余物(完全排烧)的建议，也可参阅 Harvey(1980)。一个压成的组件(磁芯)是否存在明显的裂纹、开裂、发育细小的微裂纹，还是保持完好，都取决于组件的生坯密度、加热速率和粘结剂排烧时所产生的各种燃烧气体是在一个温度排出还是在一个温区释放。

升温段：升温段通常包括几个温度控制区，从粘结剂排烧区的最高点(500℃)到保温温度区。当烧成没有气氛变化时，像 Ni 和 NiZn 铁氧体或者简单的无线电通讯用磁芯，升温是线性的。整个升温速率可以在 100—250℃/h 数量级。在很多情况下，烧结气氛是空气。

· p. 706 ·

从显微结构角度来讲，在升温的最后阶段有某种程度致密化和晶粒长大。近来有意插入一段中间温度的保温区或者延缓接近峰值温度，与此同时改变烧结气氛，来帮助控制最终的晶粒尺寸和密度。Ishino 和 Nuriyama(1987)指出，使用这种方法可以在完成某种程度致密化时使晶粒又不会太多长大。

高温段：高温段的峰值温度可以变化，在 1150—1450℃左右。连续式窑炉的保温时间为 4—8h，非连续式窑炉的保温时间可以长得多，在某些情况下可以延长到几个星期。烧结时间长会导致来自气氛和耐火材料的沾污，特别是连续窑炉，沾污更厉害。另外一个严重的问题是，在很高的烧结温度和低氧分压条件下还可能造成失锌。

NiZn 铁氧体在高温段不要求控制气氛，而对于 MnZn 铁氧体则必须非常仔细控制气氛以确保所需要的 Fe^{+2}含量。Blank(1961)，Slick(1971)和其它科学家已经给出关于 MnZn 铁氧体中不同 Fe^{+2}含量的平衡氧分压和温度之间的关系，这些曲线是在平衡状态下测得的，通常也适用于许多标准铁氧体。但是，对于高磁导率铁氧体，因为有失锌的可能，所以高温烧结是在非常高的氧分压，常常是在纯氧气氛中进行的。对于很低损耗的铁氧体，可以在偏离平衡态的条件下烧结以能产生氧化晶界，冷却时可能使晶格得到平衡。对于高频功率铁氧体，如果在平衡条件下烧结，获得了高磁导率但是损耗也可能很大。

冷却段：Blank 在 1961 年建立了 MnZn 铁氧体的温度和平衡氧分压之间的关系，这些变量的相互关系在窑炉冷却段当温度降低时变得特别重要。烧成周期中的冷却过程是最重要的一步。除非使用适当的气氛控制，否则将会使在前面工序中发展起来的所需要的材料性能在冷却时受到损害。高磁导率磁芯烧结时，氧水平在保温区可以很高，但是在一开始降温时，氧水平要急速地降至平衡水平然后沿平衡曲线冷却。

对于低损耗功率磁芯，Rikukawa(Rikukawa 和 Sasaki，1985)建议使用下列表达式：

$$\log P_{O_2} = a - \frac{b}{T} \tag{13-4}$$

式中，P_{O_2}是平衡时的氧分压，a 是气氛参数(截距)，b 是常数。

Rikukawa 建议 b 值为 14，540，正如 Movineau 使用的那样(Morineau 和 Paulus，1975)；a 是一个可变的气氛参数。在冷却的起初阶段，冷却速率常常比较大，以防止铁氧体晶格重新氧化。

对于 MgMn 铁氧体或 Cu 铁氧体，如果烧结后磁芯急速淬火可得到所需的性能。这样做是为了冻结高温时的离子分布状态。缓慢冷却的结果是性能很差。淬火是制作早期铁氧体存贮炉磁芯的规范方法。

13.6.4.3 快速烧结

多年来，铁氧体磁芯烧结周期特别长，从而大大增加了它们的成本。在 70 年代铁氧体

• p. 707 •

应用增长和价格变得很有竞争性的时候，人们采取步骤缩短烧结时间，这导致了快速烧结的研究。

Morell 和 Hermosin 在 1980 年指出，对于 MnZn 和 NiZn 铁氧体，与规范工艺相比较，烧结应该可以在一个很短的时间内完成。对 MnZn 铁氧体磁芯，Morell 仅用了 16min，而常规时间是 15－20h。对 NiZn 铁氧体，相应时间分别是 12－47min 和 15－20h。虽然磁芯相对地小了，这一实验结果还是表明，为了形成晶格和显微结构，延长时间是不需要的，用窑炉生产需要很长的烧结时间，部分是要加热耐火材料及磁芯。Morell 用了一条细 pt 丝网状传输带在烧结炉里传输磁芯。

Dixon 等在 1981 年使用完全燃烧粘结剂和较高烧结温度也可实现快速烧结。壶状磁芯(22mm 外径×11mm 高的圆柱形壶状磁芯)在 6 小时内能烧结完全并得到性能符合要求和结构完整的组件。恰当使用 GeO_2，CuO 和 V_2O_5 等熔点较低的氧化物和在某些情况下用 SiO_2 也可在较低温度下促使致密化。粉体制备技术的进步也缩短了烧结时间。更有效的窑炉设计和热气体的反复循环使用也改善了窑炉的使用。上述的各种各样工艺技术

使连续窑炉的烧结时间缩短到一个周期为24h或更少。

13.6.5 真空烧结、热压和高温等静压

当传统工艺不能烧成接近理论密度的材料，或者有过量的气孔率和晶粒长大，反过来影响力学和其它性能的时候，按惯例可以使用这三种烧结技术。这些非传统技术一般被保留做特殊用途的高级材料，如宇宙飞船用的舷窗、夜视望远镜的透镜或特殊的装甲材料。在这些情况里，主要从战略利益而不是从用户成本角度来考虑的。传统烧结工艺获得的材料密度和其它有关性能可以充分满足TV偏转磁轭和开关电源铁氧体磁芯的大规模应用要求。但是，当了解到用于磁性记录磁头时MnZn铁氧体要比NiZn铁氧体好的情况就会发现制备力学性能优异的无气孔铁氧体的必要。MnZn铁氧体有较高的饱和磁化强度（B_{sat}）和起始磁导率（μ_i）。

· p. 708 ·

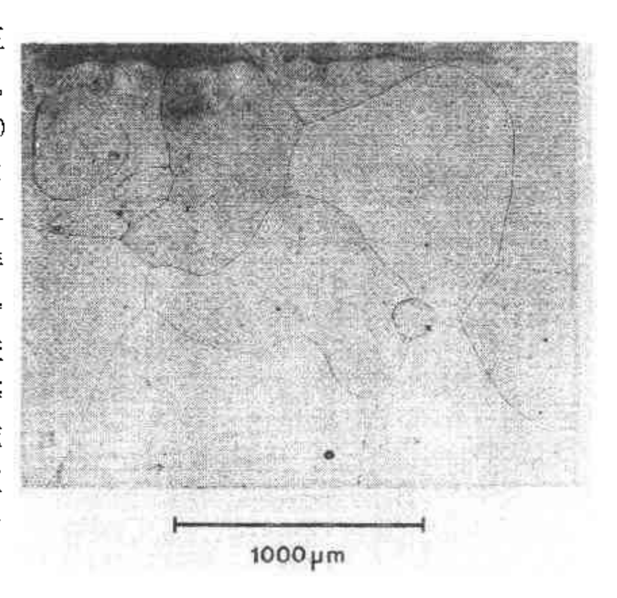


图13-14 致密的，大尺寸晶粒铁氧体波状晶界的显微结构

磁性记录头工业是用于铁氧体的三种烧结过程得以持续发展的主要动力。Shichijo和Takama于1971年采用1200－1300℃真空烧结，随后1250－1400℃在平衡气氛进行常规烧结可使多晶材料符合化学计量比并能促进晶粒长大，样品随后在真空中冷却。这个过程可获得接近理论密度（5140kg/m^3）的MnZn铁氧体，其μ_i在1kHz时为23000。Ikeda等在1971年报道了热压工艺制备的记录磁头具有磁头寿命长，耐磨损和频率响应好等优点。还有人报道过将预压成型的圆片放在氮化硅模具中，用空气气氛，30Mpa压力和1000－1380℃条件，在电炉里热压烧结可获得晶粒尺寸大，密度为5.11g/cm^{3}和起始磁导率为30000的铁氧体材料。人们还注意到，相对于直线状晶界而言，波状或蛇形晶界的存在会降低磁导率（见表13-12和图13-14）。从理论计算推知，蛇形晶界是高能量区。热压工艺还用来烧制NiZn-CuZn-MnZn-和具有各种混合效果的Ba铁氧体。有关热压工艺烧结MnZn铁氧体材料的各种资料，如原料纯度，颗粒大小和预焙烧的影响等也可参阅几篇俄罗斯文献（Paschenko等，1983；Glotov等，1983；Ostafiichuk等，1989；Pakhomova等，1989）。Philips实验室（Oudemans，1968）发展了连续热压技术，这是标准热压工艺的一种有意义的变革。连续热压工艺有两个明显的特征：1）在压缩状态下可以维持着一个六角形的氧化铝模具系统；2）有一粉体加料机构，允许材料连续流过模具。这个系统在900－1450℃高温和100MPa压力的极端条件下工作。有报道一种微波铁氧体的全致密材料，其晶粒尺寸为0.5μm。

表 13-12　热压烧结铁氧体波状晶界的影响。
热压烧结和传统工艺烧结 MnZn 铁氧体密度、晶粒尺寸和磁导率数据

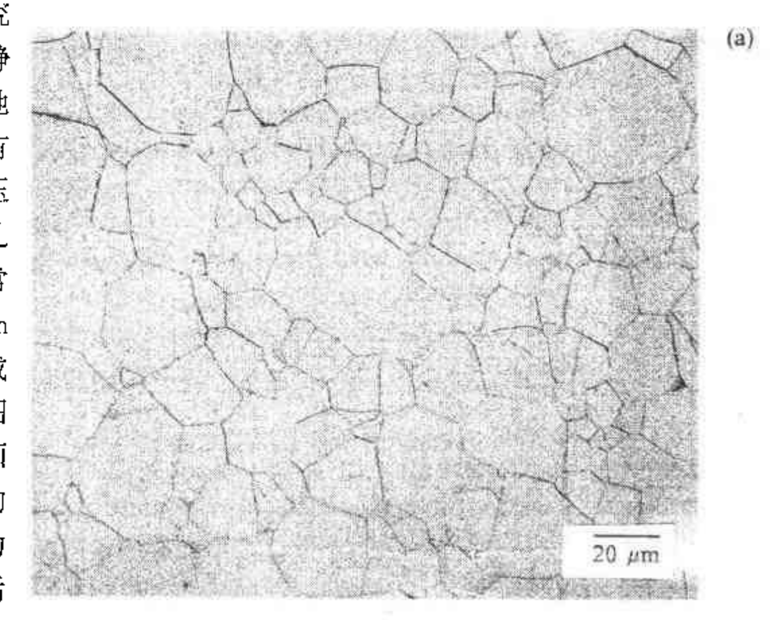
密度(g/cm^3)	晶粒尺寸(μm)	磁导率 μ_i	%平衡(水平)范围
HPF 热压烧结样品[a]			
5.11	370	4 500	2
5.11	90	12 100	27
5.11	27	14 000	26
5.11	51	16 200	32
5.11	49	18 000	24
5.11	61	23 000	31
5.11	60	30 000	35
传统工艺烧结样品[b]			
4.97	10	5 000	
5.04	22	12 000	
5.06	27	15 000	
5.01	39	20 000	
传统工艺烧结样品[c]			
4.55	11	6 500	
4.70	14	10 000	
4.88	19	14 000	
4.95	21	16 000	
5.04	27	21 500	
5.05	30	25 000	

[a] Ikeda 等. (1971)；[b] Röss (1971a)；[c] Perduijn 和 Peloschek (1968).

• p. 709 •

后来，使用氩气氛的高温等静压(Hiping)工艺取代了 MnZn 铁氧体热压工艺(Takama 和 Ito，1979)。将总杂质含量小于 0.01wt%的高纯原料混合后，在 850℃空气中焙烧 3h，然后球磨到 1μm。再将此粉体压制成生坯，用传统工艺在 1100－1300℃和 2%氧气氛下烧结，认真控制整个过程以避免晶粒过分长大。将预烧成的样品(95%理论密度)接着分别在 1100℃，100MPa 氩气氛和 1200℃，30MPa 氩气氛中进行高温等静压处理。只有当高温等静压低于预烧结温度时才能得到均匀的晶粒尺寸和无气孔的显微结构。Shinohara 和 Murakami(1981)报道了类似工艺和解释了高温等静压时，由于气孔压缩和晶粒长大时气孔迁移等原因导致了致密化，他们还注意到在高温等静压退火处理后有气孔增大现象。

Rui-yuan 等(1989 年)研究了 LiZn 铁氧体经高温等静压处理时的致密化过程。他们发现,只有预烧材料没有开口气孔时,经高温等静压处理后才有可能得到无气孔样品。最近,高温等静压常常用来有效地将高纯度 MnZn 和 BaZn 六方铁氧体烧制成接近理论密度[分别见图 13-15(a)和(b)]。后者经预处理后可以提供高度取向的晶粒:首先在 280MPa 压力用等静压压制成生坯,然后在氩气气氛压力为 175MPa 的条件下经高温等静压处理就能得到理论上致密的而且高度取向的六方晶格铁磁性铁氧体样品(West 等,1991)。但是,作为高频记录磁头材料,它的性能不能令人满意。Hahn 在 1991 年观察到用高温等静压处理 NiZn 铁氧体,尽管形成了无气孔显微结构,但是外表层的晶粒尺寸远远小于内部区域(参阅图 13-15)。目前还没有人对这种现象作出解释,然而这些发现使人们相信所谓非传统工艺正在越来越普遍地被人们所接受,在商业上用来生产尖端的高技术产品。



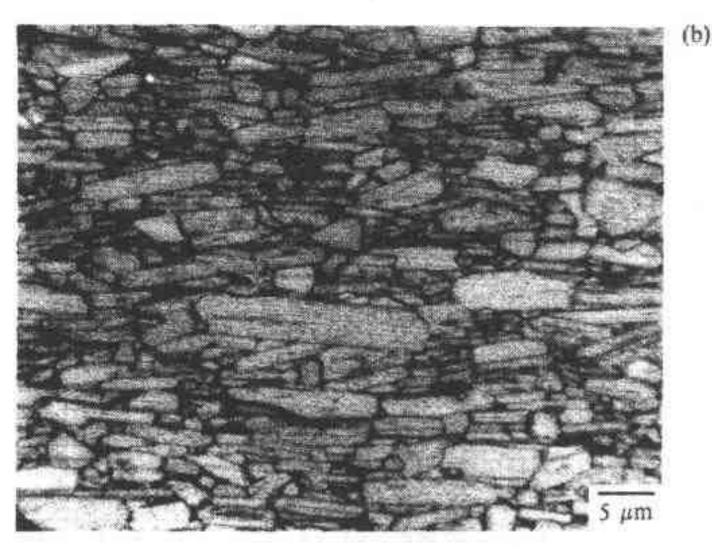


图 13-15　HIP 处理铁氧体后的显微结构:
(a)MnZn 铁氧体(400×);(b)六方 Ba 铁氧体(1000×)

13.6.6　机械加工、细磨和抛光

出炉的烧成组件尺寸通常在用户要求尺寸的 1－2%内。组件烧制时有不同的收缩率和变形,这取决于组件的复杂程度,尺寸和形状以及生坯的成型方法。E 型磁芯外侧两条腿可能不平行会引起所谓的“花盆”效应,根部尺寸要比开口端处短。烧结表面也可能有化学组成变化(锌损失)。由于这些和其他一些原因,烧成组件需要进行机械加工,包括切割、粗磨、切削、无中心研磨、开口、细磨和抛光。某些加工可能会造成碎裂、裂纹和晶粒脱落,使得组件报废。另外,许多加工是很昂贵的(如用金刚石研磨和细磨),也很消耗人力,因此

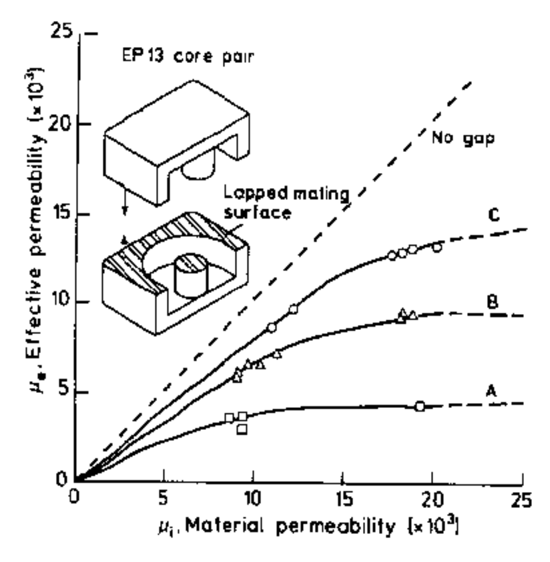
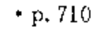


图 13-16 加工对 MnZn 铁氧体磁导率的影响(Dixon，1979)。A. 500 目金刚石或 $1\mu m$ 氧化铝研磨(自由研磨)；B. $3\mu m$ 金刚石细磨，C. $0.25\mu m$ 金刚石细磨


• p. 710

必须精心选择这些加工以适合组件和用户的要求。再之，这些加工好坏对电学性能(如电感)也是至关重要的。例如，为了研制一种高磁导率组件，如果在选择正确组分、合适原材料、最恰当成型和正确的烧结时都很仔细，但最后加工不够仔细，零部件的磁导率会从10000急剧地降至5000，甚至更差。类似地，低损耗材料会变成有损耗的材料。作为一个例子，图 13-16 表示不同细磨方法引起一对 EP13 磁芯(一种工业标准形状)有效磁导率的变化。最后加工会引入表面应力，因此在完成这一步骤时需要极端小心。有关进一步细节，读者可参阅 Knowles(1970，1975)，Bröse van Groenon 等(1976)。一旦零部件被加工了，在整个加工过程中，它们需保持清洁、干燥，包装时尽量少触摸，需要极端小心，以免留下甚至是指印，细小灰尘，烟灰，或者来自包装材料的污染，因为这些会毁坏完工的吻合面的质量。

• p. 711 •

13.7 实例研究

在本节里，我们将把材料科学和制备技术的概念应用到三种类型 MnZn 铁氧体的发展中去：1)宽(频)带变压器用高磁导率铁氧体；2)开关电源用高饱和磁化强度(Bs)和低损耗铁氧体；3)高密度记录磁头。

13.7.1 高磁导率铁氧体

在过去几年里，随着脉冲码调制技术的引入，宽频带变压器的需求显著增加。这种变压器的频带宽度扩展到更宽的频率范围，从而需要有非常高磁导率的铁氧体，而这种铁氧体也具有高的磁芯损耗电阻率(R_p)。另外，平行磁导率(μ'_p)必须在延伸到几个 MHz 的宽频范围内保持稳定。人们把磁导率作为一个由实部和虚部组成的复数看待，平行磁导率是指在平行等效回路里的磁导率的实部(Snelling，1988)。

有大量关于高磁导率研究的文献(Guillaud 和 Paulus，1956；Röss 等，1964；Shichijo 等，1964；Beer 和 Schwarz，1966；Perduijn 和 Peloschek，1968；Röss，1971a)。所有的这些研究都指出，平均晶粒尺寸和磁导率之间有直接的线性关系。高磁导率需要晶粒尺寸大且畴必须是高迁移的，所以应该避免会妨碍畴壁移动的干扰。为了获得高磁导率，除了选择正确的组分外，还需要获得无气孔、均匀的大尺寸晶粒以及气孔仅位于晶界等特点组成的相当致密和均匀的显微结构。Tanaka 最近的研究(1978，1981)指出了氧非化学计量对

MnZn 铁氧体畴结构和起始磁导率的影响。对于高磁导率铁氧体，Venkatramani 和 Srivastava(1987)推断，除了显微结构要求外，还需要有少量氧非化学计量，它能使 Fe^{+2}离子引入双重简并轨道基态(Smit，1971)。

高起始磁导率，其范围在 10000－18000 之间和居里温度在 100～130℃之间的 MnZn 铁氧体现在有商品供应，其中具更高磁导率的铁氧体只限于小型螺旋管。

以要商品规模获得如此高的磁导率是一场工艺挑战，从根本上来讲必然会碰到三个要求：1)正确的组分；2)原料的适当纯度；3)有明确规定的可控的制造工艺。让我们详细考察每一项要求。

• p. 712 •

组分：图 13-17 表示在(MnZnFe)Fe_2O_4混合氧化物系统里，组分与晶体各向异性和磁致伸缩常数之间的依赖关系(参阅 13.5.2 节和 13.5.3 节)(Ohta，1963)。在这个图中指出小的各向异性 K_1，$\lambda_{(111)}$和 $\lambda_{(100)}$区域，还有 $K_1=0$ 线和 $\lambda_s=0$ 线。在这情况里，Zn^{+2}和 Fe^{+2}替代离子被结合进 Mn 铁氧体主格子。该图可能是铁氧体工艺学家最经常参考的相图。要获得高磁导率，晶体各向异性(K_1)和磁致伸缩(λ_s)必须接近于零。这些条件只有在很窄的组分和温度范围里具备(参阅图 13-25，13.7.2 节)。如图 13-18a 所示，这样一种材料的一条磁导率(μ_i)对温度曲线显示出在这个温度磁导率有一个峰，称作磁导率次极大值(SMP)。在峰两侧磁导率急速下降。图 13-18(a)和(b)一起解释了另一个重要概念，即各向异性补偿和出现 SMP 的温度校正点(在合理范围内)。大多数高磁导率铁氧体的这个峰值是在 15－25℃之间。实验还表明，绝大多数磁性离子对晶体各向异性和磁致伸缩的贡献是负的，而 Fe^{+2}离子在某些情况下对晶体各向异性的贡献可以是正的，Co^{+2}总是正的。另外，Fe^{+2}还表现出强的正磁致伸缩贡献，因此就有可能在稍加过量 Fe^{+2}离子的 MnZn 铁氧体组分里，在所选择的温度下将各向异性调整为零。图 13-18(b)将一种 MnZn 铁氧体的 K_1 描绘为温度的函数，无 Fe^{+2}的主格子曲线标为 Host，"单独离子贡献"的曲线标为 Fe^{+2}(A)和 Fe^{+2}(B)，它们是两种 Fe^{+2}浓度的曲线(Smit 等，1962)。两种组成的合

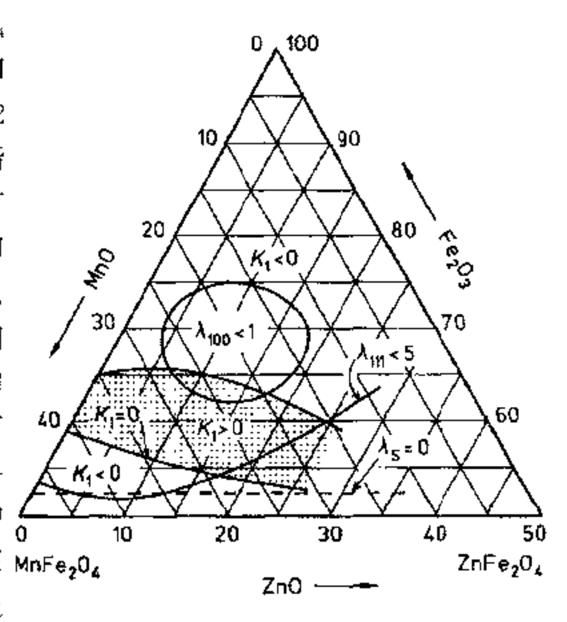


图 13-17 (MnZnFe)Fe_2O_4 混合氧化物系统在 20℃时组分与晶体各向异性及磁致伸缩常数之间的关系(Ohta，1963)

• p. 713 •

成的总 K_1 在图中用虚线表示。Beer 和 Schwarz(1966)与 Röss(1966，1971a)成功地运用这些概念并使用纯的原料和精确控制烧结条件，结果使最大峰值磁导率达到 40000。现在已经很好地建立了这些概念。大多数高磁导率材料的组分范围是 52.0mol%－53.0mol%的 Fe_2O_3，25.0mol%-27.0mol%的 MnO，剩余部分为 ZnO(Röss，1989)。

使用高纯原料且在结晶各向异性为零和磁致伸缩为零的狭窄范围里，在精确控制组

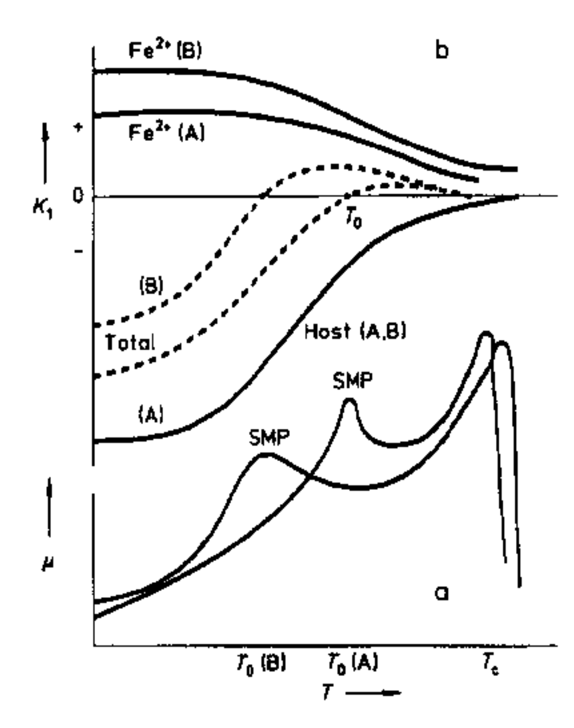


图 13-18 在 SMP 点随 Fe^{+2} 含量变化，各向异性的补偿和偏移，a. 磁导率的次极大值，b. K_1 为零时的 SMP

分的条件下制备，可以得到 μ-T 曲线的很陡的峰。从实用观点看，不希望磁导率在一个很窄的温度范围内直升和直降。而需要在一个宽的温度范围内保持适当大的和均匀的磁导率，比如 20—60℃。

下一个任务是设法将峰拓宽至一个较宽的温度范围。通过引入微弱的化学不均匀性来做到这一点。需要指出的是，虽然 K_1 达到零值。仍然有 K_2 和更高次的常数。认识到 Fe^{+2} 对各向异性的作用并调节烧结和冷却条件，使得在微晶内形成一个小的化学梯度（控制氧化），刚好足够平抑陡峰，在一个比较宽的温度范围（10—20℃）里把峰展宽（Smit，1971）。SMP 与处在居里温度主峰之间的温度差也会影响磁导率的急剧下降，在这两个峰之间常常观察到悬链线。在某些情况下，选择这样的组分来调节温度特性，即在第一 SMP 和居里温度之间显示磁导率次极大值的组分。

原料和添加剂的纯度：原材料必须保持高纯度，总杂质含量应当小于 0.1wt%。由于不纯的原料、不纯的水、粘结剂（如阿拉伯胶和卤蜡），以及当地工厂环境交叉污染都会使下列杂质进入铁氧体混合物，如 Na^+，K^+，SO_4^{-2}，Cl^-，Si^{+4}，Ge^{-4}，Ca^{+2}，Bi^{+3}，Pb^{+2}，Hg^{+2}，Cr^{+3} 和 Co^{+3}。在有些情况下，仅仅含几个 ppm 的这些杂质都会造成不连续的晶粒长大，不希望的沉淀，并且通常增强各向异性和晶格变形，从而使磁导率峰值急剧减小。举一个由于工艺设备不干净造成问题的例子。设想这个情况，先用这套设备制备含少量氧化钴或碳酸钴的 NiZn 铁氧体混合物，如果设备不清洗干净就用来混合高磁导率 MnZn 铁氧体混合物，残留在设备中的几个 ppm 的 Co 能够进入 MnZn 铁氧体混和物从而损害了所期望的结果。图 13-19 表示了通过卤蜡和阿拉伯胶粘结剂进入混合物的痕量杂质铬（Cr）大大地降低磁导率的情况。请注意，通常是比较 μ-T 曲线而不是看在任何一个温度下的 μ 值，也应该注意到很少量 Ca^{+2} 离子的存在

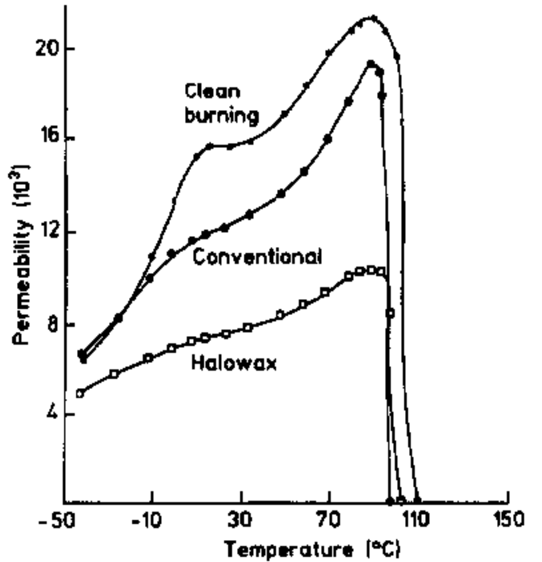


图 13-19 粘结剂对 $(MnO)_{22.6}(ZnO)_{24.7}(Fe_2O_3)_{52.7}$ 温度和磁导率关系的影响。注意使用三种不同粘结剂造成的显著差别（Dixon 和 Pass，1978）

(<300ppm)也许有望改善 R_p。但是，如果成本允许的话，最好还是用可以获得的最纯的原料，随后再加入控制量的添加剂。

· p. 714 ·

制备过程：一旦我们选好了正确的化学组分和适宜的原料后，了解处理的微妙地方和在过程中保持适当控制是至关重要的。对此，我们将举一些特别的例子来详细描述几个工艺步骤。

焙烧：Dixon 和 Pass(1978)将一批红色混合物分成两部分，一部分在空气中焙烧，另一部分在氮气氛中焙烧，然后用同一种工艺烧成螺旋管。他们发现，用在氮气氛中焙烧的粉体制成的组件有较致密的显微结构，晶粒间明显的孔隙比较少。但是，在 SMP 的磁导率大大低于用空气焙烧粉体制得的组件。为这些由氮气氛焙烧粉体制得的零部件设计第二次热处理，虽能成功地复制出和空气焙烧粉体制备的零部件同样的显微结构，但是磁导率仍没有得到改进。这说明显微结构并不是差异存在的原因。从经验推论出，粉体应当是在空气中焙烧。

烧结：烧结高磁导率 MnZn 铁氧体生坯至少要解决四个难题：1)获得最高密度和具最均匀晶粒尺寸；2)避免任何陷在晶粒内部的空隙；3)抑制锌挥发；4)生成尖晶石相的正确化学计量比(Fe^{+2}/Fe^{+3}和氧含量)。若不是因为难题 3)和 4)，铁氧体烧结就会是简单许多。除了在铁氧体制备(13.6 节)一节中讨论的因素之外，能够克服 1)和 2)难题的因素是：1)在制备供成型的粉体时要选择适宜的粘结剂、增塑剂和润滑剂，2)压成密度均匀的生坯，密度不能太高也不能太低，2900kg/m^3 的密度是合适的，3)很好理解生坯烧结的初始阶段和中间阶段。在空隙结构仍是连续的，晶粒还没开始显著长大的时候，生坯内大多数气体和空隙必须被排除出来。

我们设法来解决 3)和 4)难题。参阅平衡冷却图(图 13-3)，为了获得高密度和大的晶粒尺寸，零部件必须在高温下烧很长时间。在 1370℃，保温 8h 并不罕见。为了达到高磁导率，必须使样品在精心选择的氧分压 P_{O_2}下平衡。在烧结区，气氛(N_2 和 O_2 的混合物)的

· p. 715 ·

氧含量被调节到 0.4%和 1%之间是具代表性的。在这些条件下，锌自铁氧体的挥发是过量的。所以，如前面 13.6 节所述，通常实际做法是在富氧的气氛中进行最高温度烧结，然后改变气氛到所需求的低氧含量以达到正确的平衡。富氧烧结抑制了锌挥发和有利于把空隙从内部排除到晶界，在晶界聚合成较大的空隙(Carpay，1977a，b)。一旦实现了致密化和晶粒长大，平衡就相对容易了。图 13-20 表示了高磁导率 MnZn 铁氧体自表面至内部的锌浓度梯度。每个铁氧体制造商都有他自己的技巧来缩小这一影响。在这些技巧中有几点需注意：1)保持一个几乎不流动的富氧气氛直到

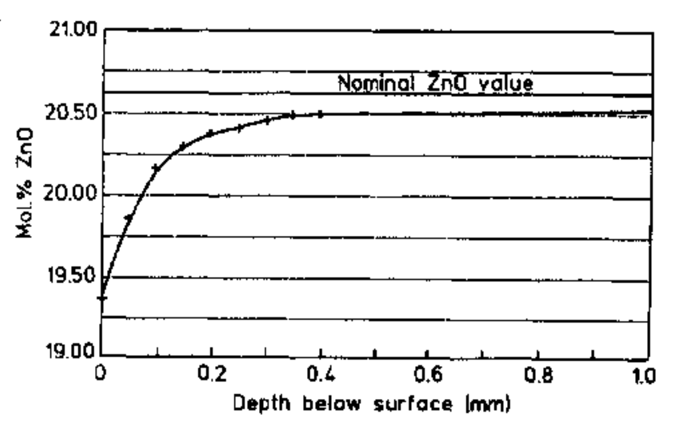


图 13-20 标称原始组分为$(MnO)_{27.0}(ZnO)_{20.6}(Fe_2O_3)_{52.4}$的中等磁导率(5000μi)铁氧体的 Zn 浓度与深度之间的关系

开始进行平衡这一步；2)用类似组分的铁氧体粗颗粒覆盖在被烧结组件上；3)将要烧结的铁氧体组件放置在有类似组分的铁氧体热板上；4)调节要求不严的零部件的装载量(与高磁导率的零部件无固定比例)，使炉内锌达到饱和；5)要创造性地装窑，除了烧箱周围的组件外，使大多数组件都能在它们中间进行锌交换。

Dixon 和 Pass(1978)研究了螺旋管样品的烧结效果，该样品是被放在用未经烧过的 MnZn 铁氧体做成的小盒内。铁氧体小盒的 ZnO 含量固定为 21.3mol%。图 13-21 表示了不同锌含量铁氧体样品的烧结结果。他们观察到，锌含量与盒的锌含量相当的样品，其磁导率最大。用热盐酸腐蚀样品后，ZnO 含量高于容器的样品没有任何表面裂纹，而锌含量低于容器的样品显露出表层下裂纹。这一发现与材料自容器吸收锌从而降低晶格参数，造成表面层压应力发育的结论相一致。在内部的反平衡张应力引起了表层下裂纹，在表面压缩层被腐蚀掉后，裂纹显露出来了。再做另外一次烧结，在这次烧结中，将不同锌含量的

• p. 716 •

样品封在和样品同样材料的盒内。发现这种工艺给出的磁导率与用腐蚀得到的最大值可以相比较。这些结果表明，抑制样品的锌损失和将样品自环境中吸收锌减到最低程度是十分必要的。

在图 13-22 和图 13-23 中，指出了改变氧化铁含量同时维持 MnO：ZnO 比不变的效果，以及改变气氛中的氧含量的效果。在这些不同的气氛里，样品在最高烧结温度下平衡，随后顺着相应的等组分线冷却。在每种情况里，次峰的明显移动进一步说明需要严格控制这些因素。这些结果也使人想到制备工艺为人们提供了灵活性，在一个温度范围内灵活地控制磁导率的次极大值。

• p. 717 •

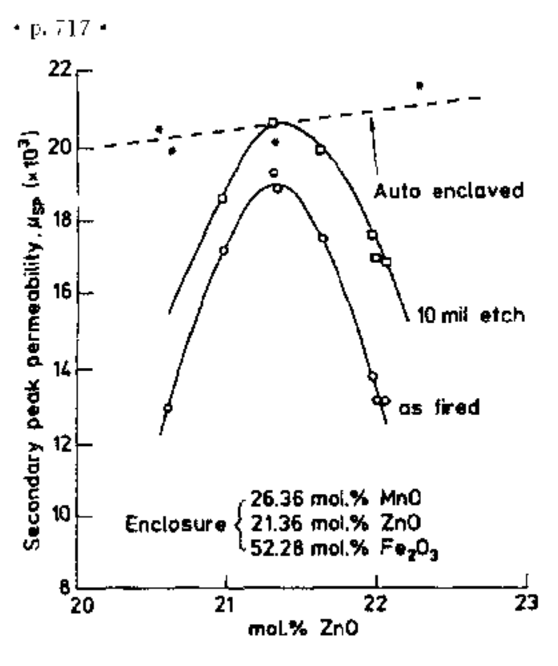


图 13-21 锌损耗对磁导率次极大值的影响(Dixon 和 Pass，1978)* 表示螺旋管在与样品有相同组分容器里烧成的样品磁导率

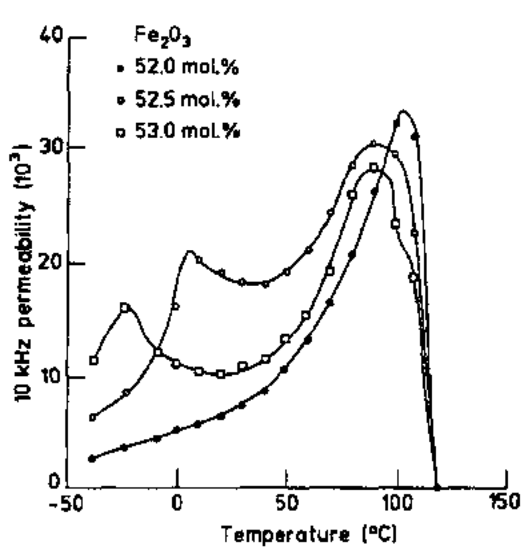


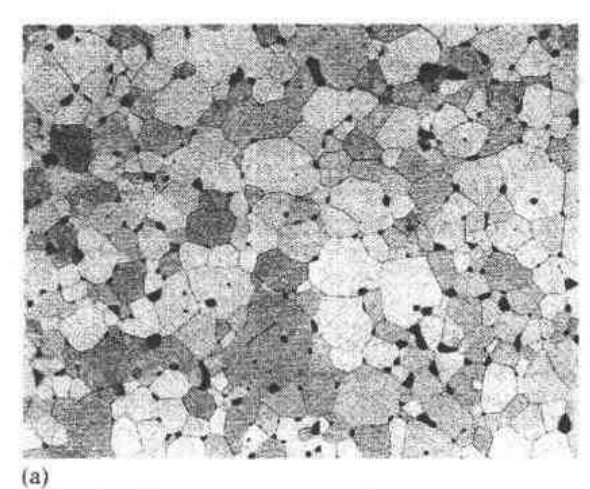
图 13-22 MnZn 铁氧体的 SMP 作为氧化铁含量函数的偏移

图 13-24(a)和 13-24(b)表示两种具有差不多磁导率($\mu_i=11000$)的高磁导率铁氧体商品的典型显微结构,注意它们在晶粒尺寸,晶粒尺寸的均匀性和空隙大小方面存在的明显差异。图 13-24(a)中的样品常常有较大晶粒,且大晶粒和小晶粒混杂在一起。图 13-24(b)中的样品,其晶粒尺寸小得多且均匀。这些组件显微结构的差异很可能是由于粉体(杂质、化学均匀性和颗粒尺寸)和窑炉种类以及生产这些零部件的烧结周期的缘故。因此,晶粒尺寸单独不能作为确定结果的充分判据。

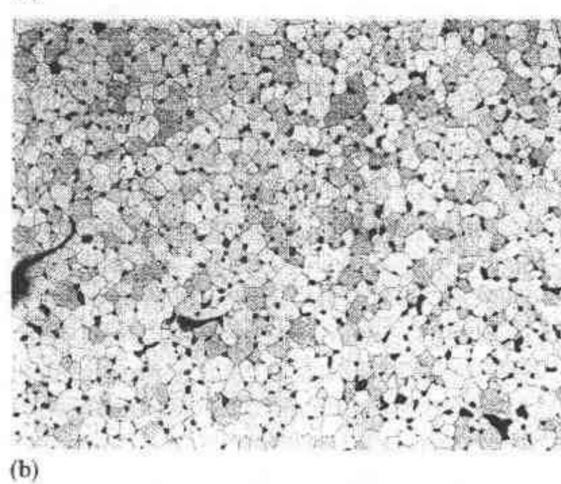
图 13-23　保温时 SMP 作为氧分压函数的偏移

13.7.2　高频电源用铁氧体

在前 10 年里,在高速双极晶体管和大功率 MOS 场效应晶体管方面取得了重大进展,因而产生了对新一类铁氧体的需求,此类铁氧体是专为高频电源变换应用设计的(开关模式电源,或简称 SMPS)。对新类型功率铁氧体需求正在迅速扩大。为了要用在越来越高的频率下,对材料作重大改进的需要也跟着一起增大。例如,80 年代初期,典型的高频电源转换器是指 40kHz,今天平常实际用的开关频率是 200—300kHz,最先进的设计要求工作频率在 1MHz 的电源转换器。这激励人们去了解损耗机理,去发展改进制备工艺和研究更新的化学组分以满足 SMPS 设计者的技术要求。到目前为止,含某些添加剂的 MnZn 铁氧体基本上满足了这些挑战。在过去 30 年里,电源铁氧体磁芯的损耗得到了根本性改进。例如,在 25kHz 和 200mT 条件下测量的磁芯损耗已从 1960 年的 160mW/cm^3 降低到 1983 年的小于 50mW/cm^3(Ochiai 和 Okutani,1985)。除了改进材料之外,铁氧体制造商们还敏锐地意识到需要发展更有效率的磁芯结构和其它有关的变压器零件。



(a)



(b)

图 13-24　两种高磁导率($\mu_i=11000$)铁氧体商品的显微结构,表明显微结构的很大差别

下面我们将探讨一些材料改进方面的最新发展。

用于 SMPS 变压器的功率型磁性材

料应有的性能：

(1)高饱和磁通量密度 B_{sat}，用最少量次级线圈匝数达到大磁通量幅度。

(2)高幅值磁导率，在相对低的磁场强度（保持低磁化电流）下达到饱和，这就意味着可用较少的初级线圈匝数。

• p. 718 •

(3)在高磁通量密度和高工作频率条件下保持低磁芯损耗（磁滞和涡流）。为了避免过热，磁芯损耗在工作温度附近（80－100℃）应当随温度增加而减小。

(4)有高铁氧体热导率，这也含有磁芯形状应当有利于迅速散热的意思。

(5)高居里温度（>220℃），在 80－120℃工作温度可以保持磁性能不变。

为了对 SMPS 电路有一个好的了解，读者可参阅 Snelling，(1981) 和 Pressman (1991)。

高 B_{sat}：有关 MnZn 铁氧体的文献提出，B_{sat}在室温时有可能达到 0.56T，在 100℃时为 0.4T (Smit 和 Wijn，1959a)。Shinohara 和 Murahami (1981) 报道了 MnO36mol%，ZnO 9mol%和 Fe_2O_3 55mol%组分的 B_{sat}为 0.59T。这一不寻常高的值是从一个高温等静压的样品上测量得到的，样品的密度为 5080kg/m³，与它相对照的理论值为 5120kg/m³。性能较好的商用材料的 B_{sat}在室温时为 0.50－0.51T，在 100℃时为 0.37－0.39T，它们的组分范围是 MnO33mol%－37mol%，ZnO 9mol%－13mol%和 $Fe_2O_3$53.5mol%－54.5mol%。高 B_{sat}并不是电源铁氧体材料的唯一要求，需要在磁饱和与磁芯损耗之间找到一种折衷的办法使得工作温度增加时能有最低的磁芯损耗。

图 13-25 指出 SMPS 应用在 MnO-ZnO-Fe_2O_3 组分混熔图中所在的区域（Ochiai 和 Okutani，1985；Konig，1975）。同时在此混熔图上也指出了 $K_1=0$ 和 $\lambda_s=0$ 线（Ohta，1963）。比较组分区(B)和适于高磁导率铁氧体的组分区(A)就会发现，高磁导率铁氧体组分区要比电源铁氧体组分区小得多，主要是因为高磁导率($\mu_i=10000$)只能在零磁晶各向异性和零磁致伸缩附近得到。但是，高 B_{sat}和高居里温度可以在较宽的组分范围内获得。因此，我们的任务是在所有的参数中作正确的折衷。

磁芯损耗：有关这个题目，许多早先的讨论都集中在磁芯受到一个趋近于零的弱磁场作用时的损耗（Heck，1974b）问题。μQ 乘积（通常由电气工程师使用的性能系数，Q 是品质因子，在工作频率时等于 $2\pi fL/R$）清楚地指示出磁芯的相宜性。但是，在电源用途方面问题要更复杂一些（wilson，1985；Stijntjes 和 Roelofsma，1985；Sano 等，1988）。总损耗可以分解成三部分；a)涡流损耗；b)磁滞换耗；c)剩余损耗。在这三种损耗中，前两种是主要的，剩余损耗的作用不是很清楚（Snelling，1989）。涡流损耗是指磁性材料在交变磁场中由于材料中的感应电流引起的功耗。与此不同，磁滞损耗是沿着 B-H 回线的能量耗散，它基本上是在每一循环中驱动畴壁运动时所需要的能量。

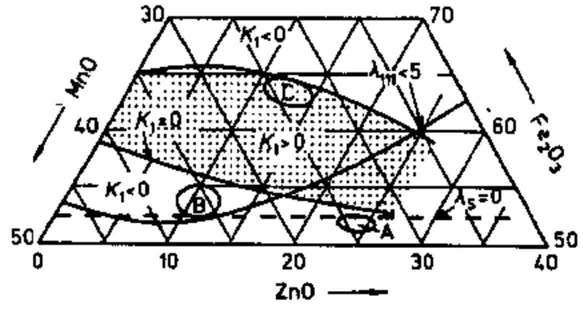


图 13-25 用于 A.高磁导率；B.电源材料；C.较新型 B_{sat}材料在混熔图中所处的区域

• p. 719 •

磁性材料涡流损耗的一般表达式为

$$P_e = (\text{常数}) B_m^2 f^2 \frac{d^2}{\rho} \tag{13-5}$$

式中，P_e 是由于涡流引起的功率损耗，单位用 W/kg 表示；B_m 是峰感应磁通量，用 Vs/m^2 表示；f 是频率，用 Hz 表示；d 是垂直于磁通量方向的最小尺寸；ρ 是电阻率，用 Ωm 表示。

因此，当开关频率增加时，为了保持涡流损耗不变，材料的电阻率必须以频率二次方的比例增加，d 也应作合理的减小。d 作不相称的减小可以负面影响磁导率，也可能增加矫顽磁力。由于铁氧体的电阻率是频率和温度的函数，必须使用恰当的电阻率数值。在 13.1 节曾提到，因为铁氧体有高电阻率，所以它比金属更有吸引力。但是，当用过量铁的方法（组分含量超过 50mol%氧化铁），引入 Fe^{+2} 去减小磁晶各向异性时，电阻率会由于 Fe^{+2} 和 Fe^{+3} 之间跃迁机理而降低。因此，纯 MnZn 铁氧体的电阻率可低达 0.1Ωm，这使它们在高频使用方面没有吸引力。Guilland 在 1975 年证实，将钙(Ca)加到一铁氧体组分为 $(MnO)_{0.28}(ZnO)_{0.19}(Fe_2O_3)_{0.53}$ 中去，铁氧体的电阻率会增加。这是由于钙在晶界偏析，在晶粒上形成了一层高电阻层。Akashi 在 1961 年指出，同时添加 CaO 和 SiO_2 可以进一步改善电阻率（见图 13-9），他还进一步发现，电阻率也是烧结和退火气氛中氧含量的函数。例如，一个含 CaO 和 SiO_2 的 MnZn 铁氧体样品在氮气中（含 3ppm O_2）烧结，其电阻率是 0.81Ωm，在含 5%O_2 的氮气中烧结，电阻率增加到 2000Ωm，这样一种电阻率增加的现象归因于出现一种晶界相，是一种用 $(Ca_{1-x}Si_xO_r)_{1-y}(\text{ferrite})_y$ 表示的固溶体。Paulus 在 1971 年注意到缓慢的冷却速率能形成高电阻率。他推断，在无钙铁氧体里电阻率增大是由于晶界的氧化。在有钙的时候，它偏析在晶界，调整了还原一氧化平衡，因而耗尽了晶界里的二价铁离子，这就产生了一层高绝缘的薄的晶界层。实际上，这薄层是电容性的。因此，铁氧体的电阻率和频率密切相关（Koops，1951；Stijntjes，1989）。随着频率增加，由于晶界层的原因，AC 电阻率消失，只剩下材料的本征电阻率。

磁滞损耗与频率和磁通量密度有关，可表示为

$$P_h = kf^m B^m \tag{13-6}$$

式中，P_h 是磁滞损耗，单位为 W/m^3；k 是比例常数；f 是频率，单位为 Hz；B 是磁通量密度峰值，单位为 T。

指数 m 和 n 是经验值。如果磁损耗仅仅是由于磁滞，f 的指数应当是 1。典型值是 1.3，当频率增加到超过 100kHz 时，它将进一步上升。指数 n 通常是 3。总损耗的一个被常

• p. 720 •

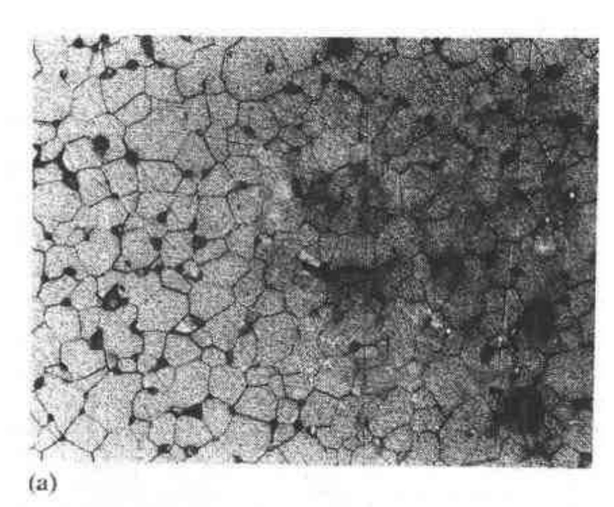
引用的经验方程为

$$P_{tot} = kf^x B^y \tag{13-7}$$

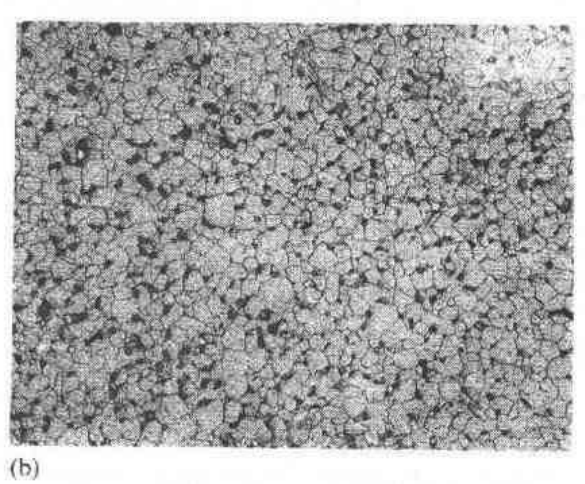
式中，x 在 1.3－1.6 之间变化，y 在 2.2－2.7 之间。

进一步讨论请参阅 Snelling(1988)。

影响磁滞损耗的因素是：1）磁晶各向异性；2）磁致伸缩 λ；3）内部和外部应力；4）空隙、包裹体、位错和空洞的体积百分数；5）饱和磁化强度。对于低磁滞损耗，除了 Ms 之外，所有其它因素的影响应当是小的。K_1、λ 和 M_s 主要是由化学组分所决定的。K_1 也可利用晶体各向异性补偿机理予以调节。例如，用如 Ti^{+4}，Co^{+2} 等不同的置换离子（Stijntjes 等，1971；Giles 和 Westendovp，1977）。如果控制了显微结构，应力和空隙等的体积百分数可以



(a)



(b)

图 13-26 显示两种不同晶粒尺寸电源铁氧体的显微结构(测试条件:500kHz,50mT,80℃):(a)PC40 材料磁芯损耗:200kW/m³;(b)PC50 材料磁芯损耗:60kW/m³

减少到最低限度。这就表明除了化学组分之外,显微结构也控制着磁滞损耗。通过将磁滞和涡流损耗减少到最低限度并在它们之间作权衡,使理想的高频电源铁氧体把损耗降到最小。Sino 等在 1989 年提出了下列模型以获得用于高频的铁氧体理想显微结构:1)频率越高,晶粒尺寸应当越小;2)晶粒的组分应当是均匀的;3)晶粒应当为一高电阻率晶界所包裹,且晶界应尽可能薄;4)去掉晶界的晶粒应当是同质的,没有空隙和空洞;5)烧结密度应当尽可能地高。他们在发展 HTF 材料中成功地运用了这些概念,材料显现出非常低的高频损耗。起始粉体是一种经喷雾——焙烧的高纯原料,原料中已添加了已知量的 CaO、SiO_2 和 TiO_2。用一特殊设计的烧结周期结果得到小晶粒尺寸的致密块体,在这一周期中,气氛和升温速率在从 900－1100℃期间作了调节。图 13-26 表示 PC40 和 PC50(HTF)两种电源铁氧体的显微结构,注意晶粒尺寸和磁芯损耗的差异。

13.7.3 记录磁头用铁氧体

作为当代最重要的信息记录技术,磁记录技术起着关键作用。磁记录发展速度的关键是存贮面密度,在前 30 年里,以大约每两年翻一番的速率发展(Kugiyama 和 Hirota,1989;Hoagland,1985)。决定这种进展速度的因素是磁头到介质的间隙和从大于 25μm 连续降低到 0.3μm 的能力。VHS 制式录像机和计算机磁盘驱动器的技术发展是非常引人入胜的。高清晰度电视(HDTV)和其它数字技术的发展正在向记录磁头制造商们提出了挑战。记录磁头工艺已经有了重大进步,保持着与记录介质(从 γ 氧化铁到金属粒子带,到钡铁氧体和 Co-CoO 薄膜)同步进展。早年的 NiZn 铁氧体磁头已被多晶 MnZn 铁氧体磁头取代,随后又被单晶 MnZn 铁氧体磁头所取代。这些磁头依次被包括最近发展的金属间隙磁头(MIG),薄膜磁头和平面混合式磁头在内的单晶和多晶复合磁头所替代(Kugiyama 和 Hirota,1989;Kajiwara 等,1990;Ichinose 和 Aronoff,1990;West 等,1991;Coutellier 等,1989)。

• p. 721 •

MnZn 铁氧体磁头享有一定的普及率,预期在未来几年里,在工作频率小于 10MHz

领域里会有相当不错的市场份额。记录磁头材料的技术要求是：1）高 B_{sat}（B＞0.6T）；2）高 μ'（10MHz 时＞700）[μ' 和 μ''的定义参阅 smit（1971）]；3）小晶粒尺寸（5μm），空隙率小于 1％，高耐磨性；4）非常低的摩擦噪声或高信号噪声比；5）高硬度（Vicker 硬度 700）；6）高机械强度。这些都是一些主要的材料要求。此外，还要有较好的摩擦性能，可加工性、可约束性和可靠性等因素。

按照本章的中心论点，要注意的要点是：1）要增加 B_{sat} 就要提出对沿第二条 $K_1=0$ 线，含 60mol％－65mol％Fe_2O_3 组分进行更多的研究以得到更好的性能（Kugiyama 和 Hirota，1989）。尽管 $\lambda_s>0$，会得到在 10MHz 时 $\mu=950$ 和 $B(800A/m)=0.63T$；2）用化学方法制备高纯材料和仔细设计包括热压、高温等静压和退火在内的烧结条件以烧成所选择的材料；3）有效地利用单晶 MnZn 铁氧体制备技术，仔细地研究恰当的晶体定向对磁头输出的影响和相应的磁头设计；4）已经仔细地研究了与制备条件有关的 MnZn 铁氧体的力学性能；5）用微多晶金刚石研磨粉抛光磁头的精细工艺缩短了抛光时间，无擦痕表面达到光洁度为 0.002μmAA（顶点对顶点 0.05μm）和对磁导率没有不利影响（Bailey 和 Dexter，1985）。

记录磁头技术促进了高磁导率和高饱和磁化强度 MnZn 铁氧体科学非同寻常地发展，剩下要看传统的大规模铁氧体制造商们是否原意利用新知识来发展传统用途的改良型材料，如宽带、脉冲变压器和高频电源铁氧体等。

• p. 722 •

13.8 硬磁铁氧体

大多数商售硬磁铁氧体是六方铁氧体，有 $MO \cdot 6Fe_2O_3$ 通式，式中 M 是 Ba 或 Sr。自从 Ba 铁氧体在 1952 年第一次被介绍以来，它已占有了显要地位。Ba 或 Sr 铁氧体成功的原因是：1）原料是便宜和非战略性的；2）用陶瓷技术生产；3）重量轻；4）具有足够的矫顽力和较好的磁感应强度，在许多应用中是有用途的，如汽车的小马达和扬声器等。

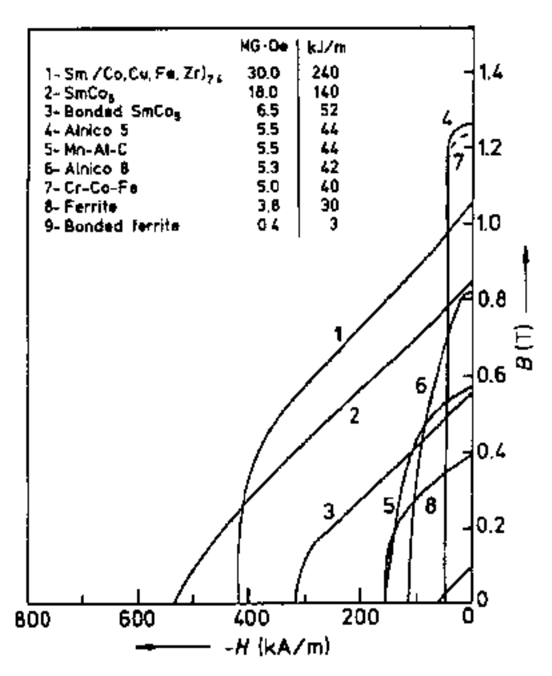


图 13-27　几种硬磁材料的去磁曲线（MG，兆高斯）

据 Stuijts（1964）文章介绍，在永磁材料的构成粒子的单畴行为的基础上，找到了永磁材料的微结构和性质之间的最直接关系。

永磁材料是用两个参数来度量的：高 H_c 和高 BH_{max}（在工作温度范围内）（见图 13-27）。BH_{max}是一个磁能的度量，磁能能贮存在磁体的外磁场里。使磁铁氧体的高矫顽力归因于大的磁晶各向异性能（$K_1=$

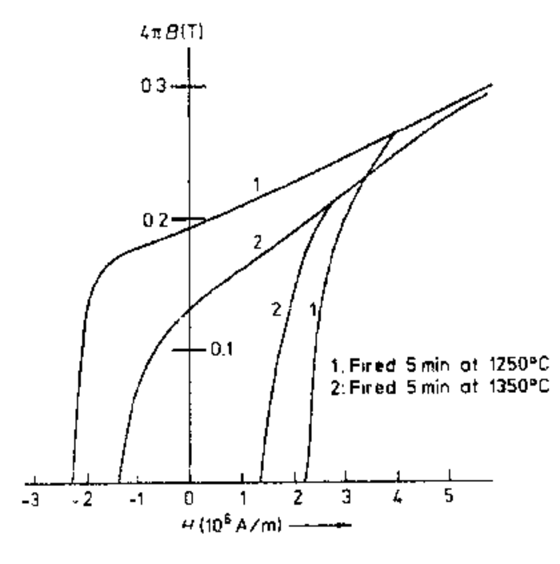


图 13-28 过烧对 Ba 六方铁氧体 B-H 曲线上半部形状的影响(Stuijts,1963)

0.3MJ·m³),其磁化强度的择优方向平行于 c 轴和低的饱和磁感应强度($B_s \approx$ 0.47T)。只有当 H_c 与各向异性能 E_s 有相同数量级时才能说实现了高矫顽力,这在单畴粒子里有可能实现。在单畴粒子里,我们排除了畴壁形成,目的是使转动磁化强度矢量转动尽可能困难。Ba 六方铁氧体的临界直径,D_{cr},经计算大约为 1μm。低于临界尺寸,不能靠在粒子内部建立畴来降低静磁能(Went 等,1952)。另一参量 BH_{max},要求一高磁感应强度。因为 B 在多晶材料里是正比于材料的表观密度,可能不得不要使用合适的有助烧结手段来达到密度,又避免晶粒尺寸超过 D_{cr}。图 13-28 表示一种材料的磁滞回线部分线段,材料经最佳烧结的和过份烧结的,过烧引起晶体过分生长因而降低了 H_c。Van Den Broek 和 Stuijts 在 1977 年研究 Sr 六方铁氧体时提出了另一种获得高密度又没有阻碍晶粒生长的方法。他们注意到平稳地降低 Fe_2O_3:SrO 比可以达到几乎 5000kg/m³ 的密度和使烧结温度降低 150℃。Ba 铁氧体也保持同样的比值是现在常用的一种工业上的实际做法(Goldman,1991)。

• p. 723 •

除了下面几点之外,六方铁氧体的制备工艺和尖晶石铁氧体几乎是类似的:焙烧后粉体的颗粒尺寸和烧成材料的晶粒尺寸必须控制在小于 D_{cr};需要在空气中烧结而不是受控氧平衡冷却;在需要各向异性类铁氧体的情况,那么在压制生坯时颗粒要预定向,在一外加强场里,焙烧和碾磨后粉体的六方片状颗粒能够在泥浆中定向排列,然后挤出液相载体压制成型(Van Den Broek 和 Stuijts,1977;Flsher,1978;Parker,1990)。

13.9 显微结构和晶界化学

在本章多处强调了剪裁显微结构以满足材料的特殊性能要求的重要意义,如高磁导率、低损耗、断裂韧性和高矫顽力等。在这一节里,我们要概括地总结一些与晶界区以及显微结构有关的几个主要发现。各类研究人员使用的分析工具包括俄歇电子谱仪(AES)、光电子谱仪(ESCA)、二次离子质谱仪(SIMS)、高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)和测量 X 射线线宽。200—1000 倍范围的光学显微镜、扫描电镜(SEM)和电子探针分析也被广泛用来研究刚烧成材料表面和断裂表面的显微结构。综合这些研究已经得到大量有价值的信息,对发展改进型材料提供了许多指导。但是,在磁性能变化和显微结构数据之间仍有认识不清楚的地方。此外,不像金属材料,对铁氧体畴和畴壁运动的观察是非常困难的(Knowles,1961;Tebble 和 Craik,1969c),因而磁性行为作为显微结构的函数在很大程度上还是一种假设。

与 MnZn 铁氧体有关的两个被广泛研究的课题是:1)杂质,特别是 Ca 和 Si 在晶界的偏析;2)烧结气氛对晶界区的氧化和 Zn 损耗的影响。另外一个普遍研究的主题是晶粒尺寸、空隙率和气孔是在晶粒间还是晶粒内这些总体特性的影响。由于这个主题已经在前面章节里讨论过了,我们在此只论述前两个方面的内容。

• p. 724 •

大多数研究结果发现钙和硅主要偏析在晶界。Franken 和 Stacey 在 1981 年提出,Ca^{+2}是在慢冷却过程中偏析到晶界里的,而 Lin 等人(1982)在 1300℃断裂样品里观察到Ca^{+2}偏析,他们还观察到在 1250—1320℃有一个富钙液相。Tsunekawa 等人(1979)揭示出在晶界有一层含 Ca 和 Si 的纳米晶相薄层,其宽度为 3—5nm,注意到自晶粒内部到趋近晶界的无定形相,晶格参数迅速增大。

den Broeder 和 Fraken 在 1981 年用光电子 X 射线谱仪和 TEM 研究 Sr 六方铁氧体中二氧化硅添加剂的影响。他们发现 SiO_2 向晶界偏析,与尖晶石铁氧体里情况非常相似,可能是由于杂质阻碍机理的作用,SiO_2 添加剂使晶粒尺寸降低到最小值。

Sundahl 等人(1981)用 AES 证实了在高磁导率 MnZn 铁氧体里 Zn 在晶界的消耗和磁导率减小之间的强相关性。对于最低磁导率材料来说,Zn 的消耗为 20%;而最好的铁氧体的 Zn 消耗只有 10%。对此也可参阅图 13-20。对于高磁导率铁氧体,同时也观察到晶界内铁含量(按 Fe/O 信号比测量)明显提高。由于 Zn 消耗和 Fe^{+2}/Fe^{+3}比的变化造成组分梯度或者由于其它添加剂在晶格内的有限溶解度都会引起 K_1 值(晶体各向异性)有一个范围,产生局部的微应力,如用 X 射线线增宽测量证实的那样。

比较近期的有 Nakata 等人(1985)对各种磁导率很不同的 MnZn 铁氧体的晶界区的研究。研究揭示出每颗晶粒由许多 5—10nm 大小的小区域组成。每个区域的结晶取向不同,相互之间相差 0.1—0.4°这样的数量级。他们还证实了 Sundahl 等在 1981 年的发现,即对于高磁导率铁氧体,晶界内 Fe/O 比有明显的提高。

尽管用光学的或扫描电子显微镜观察到的整体显微结构是匀称的和有可以相比较的平均晶粒尺寸。高磁导率 MnZn 铁氧体的 TEM 研究揭示出在空隙内和晶界处沉积程度的变化,这造成了磁导率有很大差异(参阅图 13-9,Ghate,1981)。有一个例子可以证明这个结论,在燃烧卤代有机粘结剂(卤蜡)时,被捕获的氯和铁在空隙处反应形成非常细的纤维状氯化铁微晶使之产生局部微应力和造成磁导率明显降低。

NiZnCo 铁氧体在 550℃退火期间过分氧化多半会在晶界形成赤铁矿,引起退火样品电阻率的急剧下降。但是,如果控制好主要在晶界附近的 Fe^{+2}的氧化,可以提高电阻率(Dixon 等,1977)。

有关铁氧体的晶界和显微结构的进一步细节,读者也可参阅 Livingston(1975)、Ghate(1981)、Okazaki(1981),Bongers 及 Franken(1981)。

• p. 725 •

13.10 最新进展

铁氧体和铁氧体制备工艺的发展是由于技术进步的关键。表面安装技术、高频电源、高频记录磁头、高清晰度电视日益强调电磁干扰抑制(EMI)、高效率照明和汽车电子仪器

设备是铁氧体科学技术许多最近进展的催化剂。

表面安装技术(SMT)对低成本成型组件、改进热散失、化学耐用性和焊接回流及焊接清洗等操作过程的相容性提出了挑战(Oyama,1991)。人们必须认识组件封装时的应力影响。

到目前为止,SMT 面临的最大困难是如何使组件小型化。在最近的发展过程中(Okutani 和 Mori,1989)用丝网印刷将铁氧体胶层和导电体胶层交替层叠起来构成一个完全屏蔽的电感,这一工艺过程类似于制作多层片式电容器。用传统工艺制得的铁氧体粉体和适宜的粘结剂形成铁氧体胶,然后用丝网印刷工艺交替地印刷铁氧体胶和导电银胶。起始的和最后的铁氧体层可达 300μm 厚,中间夹层的厚度大约是 40μm,将印刷的厚膜切割成片状生坯,接着排烧粘结剂和烧结、研磨和抛光,最后加工到设计尺寸后附上合适的电极。最终产品的高度小于 1.5mm。选择一个合适的铁氧体组分(NiCuZn 铁氧体),它具有足够的电感、电阻率和能在低温下(≤900℃)烧结是成功开发这一产品的关键。

片式电感工艺(Okutani 和 Mori,1989)的一个推广是将许多电感和电容元件集成在一个一次烧成的多层芯片零件里,4.5mm×3.2mm×1.3mm 做成一个电视机用的电子宽带滤波器。制作这样一种器件的主要困难是电感和电容热膨胀系数的匹配以及避免电容中的 TiO_2 和铁氧体之间的反应。

除了片式电感和高级记录磁头之外,大规模铁氧体工业已转向使用高纯原料和新的化学组分,使之能够产生高 B_{sat},低磁芯损耗和高磁导率,更有效的窑炉以及改进质量(较精密的公差,可重复的电学和力学性能以及较少的肉眼可见的缺陷等)的方向发展。

13.11 未来的前景

·p.726·

总的来说,在磁性材料的发展趋势中,铁氧体因具有高电阻率,容易制成多种形状使之有大大扩展的性能,重量轻和成本低等优点,仍将起着一种独一无二的作用。正如 Watanake 在 1991 年所指出的那样,需要注意的关键词是数字化,微型化和表面安装器件(SMD)或表面安装技术(SMT)。据此,预期未来的制备技术将不断地发展。Goldman 在 1991 年预示未来的发展包括:1)用于直至 2MHz 的开关电源(SMPSs)的新的 MnZn 铁氧体组分;2)扩大使用共喷雾焙烧铁氧体;3)溶胶-凝胶法制备特殊粉体或包裹粉体;4)扩大新型非连续式窑炉的使用以提高生产能力和生产高质量产品;5)新型的磁芯形状以适合表面安装器件(SMD),这将向制造商们提出挑战(包括均匀的密度和显微结构,抑制锌损失和使用效率高的窑炉);6)在最短的周期内制作零缺陷组件。铁氧体技术的发展基本上是进化型的而不是革命型的。材料科学技术正在不断地被用于改善性能和生产新的产品。但是,铁氧体制备是高资本强度的投入,要很快实现改变是非常困难的,尤其是大批量的或要求大体积材料的产品。

随着更加强调表面安装技术和微型化,对材料将会有更高的要求,即材料要机械强度大和耐化学性,能承受在印刷线路板上施行的各种操作,诸如波峰焊和清洗、冲击和振动、湿度和温度老化等等。

Sugimoto(1985)提出了铁氧体作为高性能陶瓷的长远发展展望和潜在的新发展的说

明。有些已经实现，如垂直磁记录介质，单晶和多晶铁氧体组合的复合材料。考虑到其它有竞争能力的材料，主要是无定形或超细晶粒材料，如日立金属公司的 Finemet，看来在探索无定形铁氧体方面的活力将会日益增大(Sugimoto，1989)。

13.12 参考文献

Akashi, T. (1961), *Trans. Jap. Inst. Met. 2*, 171.

Bailey, N. F., Dexter, D. D. (1985), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 15, *Fourth Int. Conf. on Ferrites*. Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 413–419.

Beer, A., Schwarz, J. (1966), *IEEE Trans. Magn. MAG-2*, 470.

Blank, J. M. (1961), *J. Appl. Phys. 32*, 378–79S. Also see *U.S. Patents 3027327* (issued March 27, 1962), and *2960744* (issued November 22, 1960).

Bo, L., Leyi, Z. (1981), *IEEE Trans. Magn. MAG-17*, 3144.

Bongers, P. F., Franken, P. E. C (1981), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 1: Levinson, L. M. (Ed.) Columbus, OH: Am. Ceram. Soc, pp. 38–52.

Bradley, F. N. (1971), in: *Materials for Magnetic Functions*. New York: Hayden Book Company, p. 56.

Broese van Groenou, A. (1975), *IEEE Trans. Magn. MAG-11*, 1446.

Broese van Groenou, A., Veldkamp, J. D. B., Snip, D. (1976), *J. Phys. Colloq. C1, Suppl. to No. 4 (4)*, 285.

Carpay, F. M. S. (1977a), in: *Ceramic Microstructures '76*: Fulrath, R. M., Pask, J. A. (Eds.). Boudler, CO: Westview Press, pp. 261–275.

Carpay, F. M. S. (1977b), *J. Am. Ceram. Soc. 60*, 82.

Chol, G., Aubaile, J. P. (1971), in: *Ferrites, Proc. Int. Conf., July 1970*, Japan. Tokyo: Univ. of Tokyo Press, pp. 243–248.

Chol, G., Damay, F., Auradon, G. P., Strivens, M. A. (1968), *Electrical Comm. 43*, 265.

Coble, R. L., Burke, J. E. (1964), in: *4th Int. Symp. Reactivity of Solids, 1960*, Amsterdam. Amsterdam: Elsevier, pp. 38–51.

Coutellier, J. M., Lehureau, J. C., Machui, J., Meunier, P. L. (1989), in: *Advances in Ferrites, Proc. ICF-5, 1989*, India. New Delhi: Oxford and IBH Publ. Co., pp. 863–868.

Cullity, B. D. (1972a), *Introduction to Magnetic Materials*. Reading, MA: Addison-Wesley, pp. 117–203.

Cullity, B. D. (1972b), *Introduction to Magnetic Materials*. Reading, MA: Addison-Wesley, p. 86.

Cullity, B. D. (1972c), *Introduction to Magnetic Materials*. Reading, MA: Addison-Wesley, pp. 207–247.

Cullity, B. D. (1972d), *Introduction to Magnetic Materials*. Reading, MA: Addison-Wesley, pp. 367–368.

den Broeder, F. J. A., Franken, P. E. C. (1981), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 1: Levinson, L. M. (Ed.). Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 494–501.

Dixon, M. (1979), *Ann. Mtg. Am. Cer. Soc., Paper 82-E-79, May 1979*, Cincinnati, OH

Dixon, M., Pass, C. E. (1978), *Fall Mtg. Am. Ceram. Soc., Paper 12-E-78F, Sept. 1978*, Dallas, TX.

Dixon, M., Stakelon, T. S., Sundahl, R. C. (1977), *IEEE Trans. Mag. MAG-13.*, 1351.

Dixon, M., Ghate, B. B., Holmes, R. J., Pass, C. E. (1981), *U.S. Pat. 4247500* (Issued Jan 27, 1981).

Fischer, E. (1978), *Powd. Metall. Int. 10*, 30–32.

Franken, P. E. C., Stacey, W. T. (1980), *J. Am Ceram. Soc. 63*, 315–319.

Gallagher, P. K., Johnson, D. W., Vogel, E. M., Schrey, F. (1976), in: *Ceramic Microstructures '76*; Fulrath, R. M. (Ed.) Boulder, CO: Westview Press, p. 423.

Gallagher, P. K., Gyoygy, E. M., Johnson, Jr., D. W. (1978), *Ceramic Bulletin 57*, 812.

Ghate, B. B. (1978), in: *Processing of Crystalline Ceramics, Materials Science Research*, Vol. 11; Palmour, H. III, Davis, R. F., Hare, T. M. (Eds.). New York: Plenum Press; pp. 369–379.

Ghate, B. B. (1981), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 1: Levinson, L. M. (Ed.). Columbus, OH: Ceram. Soc., pp. 477–493.

Giles, A. D., Westendorp, F. F. (1977), *J. Phys. Colloq. C-1, Suppl. A 38*, 317.

Glotov, V. G., Malakhovskii, A. N., Zalyaletdinov, R. K., Mikhailin, S. G. (1983), *Poroshkovaya Metallurgiya 10*, 72–75

Goldman, A. (1977), *J. Phys. Colloq. C-1, Suppl. A 38*, 297.

Goldman, A. (1989), in: *Advances in Ferrites, Proc. ICF-5, 1989*, India. New Delhi: Oxford and IBH Publ. Co., pp. 13–22.

Goldman, A. (1990), in: *Modern Ferrite Technology*. New York: Van Nostrand Reinhold, p. 111.

Goldman, A. (1991), *Soft Ferrites Conf. '91, Sept. 91*, San Diego, CA. Falmouth, ME: Falmouth Associates.

Gorter, E. W. (1955), *Proc. I.R.E. 43*, 1945–1973. Also see (1954), *Philips Res. Repts. 9*, 321.

Guillaud, C. (1951), *J. Phys. Rad. 12*, 239.

Guillaud, C. (1957), *Proc. Inst. Elec. Eng. 104B, Suppl. 5*, 165–173.

Guillaud, C., Paulus, M. (1956), *Compt. Rend. Acad. Sci Paris 242*, 2525–2528.

Hahn, H. T. (1991), *J. Appl. Phys. 69*, 6195–6197.

Harvey, J. W. (1980), *Ceram. Bull. 66*, 1469.

Heck, C. (1974a), *Magnetic Materials and their Applications*. New York: Crane, Russak Co.

Heck, C. (1974b), *Magnetic Materials and their Applications*. New York: Crane, Russak Co., pp. 16–86.

Heck, C. (1974c), *Magnetic Materials and their Applications*. New York: Crane, Russak Co., p. 103.

Heck, C. (1974d), *Magnetic Materials and their Applications*. New York: Crane, Russak Co., pp. 143–145.

Heck, C. (1974e), *Magnetic Materials and their Applications*. New York: Crane, Russak Co., pp. 86–94.

Heck, C. (1974f), *Magnetic Materials and their Applications*. New York: Crane, Russak Co., pp. 136–159

Hoagland, A. S. (1985), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 16, *Fourth Int. Conf. on Ferrites*. Columbus,

OH: Am. Ceram. Soc., pp. 263–271.
Hoshino, Y. (1981), in: *Ferrites: Proc. Int. Conf., Sept.–Oct. 1980*, Japan. Center Acad. Publ. Jpn. (CAPJ), pp. XXXI–XXXV.
Ichinose, M., Aronoff, M. (1990), *IEEE Trans. Magn. MAG-26*, 2972–2977.
IEEE Trans. Magn. Mag-20, 5, Sept. (1984).
Ikeda, A., Satomi, M., Chiba, H., Hirota, E. (1971), in: *Ferrites: Proc. Int. Conf., July 1970*, Japan. Tokyo: Univ. of Tokyo Press, pp. 337–339.
Ishino, K., Narimiya, Y. (1987), Ceram. Bull. 66, 1469.
Johnson, D. W., Vogel, E. M., Ghate, B. B. (1981), in *Ferrites: Proc. Int. Conf.*, Sept.–Oct. 1980, Japan: Center Acad. Publ. Jpn., pp. 285–291.
Johnson, D. W., Ghate, B. B. (1985), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 15. Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 27–38.
Kajiwara, K., Hayakawa, M., Kunito, Y., Ikeda, Y., Hayashi, K., Aso, K., Ishida, T. (1990), *IEEE Trans. Magn. MAG-26*, 2978–2982.
Kato, V., Takei, T. (1933), *J. Inst. Elect. Engrs. 53*, 408.
Kawai, M. (1934), *J. Soc. Chem. Ind. Jpn. 37*, 392.
Kimura, T., Takahashi, T., Yamaguchi, T. (1983), in: *Solid State Chemistry*, Vol. 3: Metselaar, R., Heijligers, H. J. M., Schoonman, J. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, p. 391.
Kittel, C. (1969), *Solid State Physics*. New York: John Wiley and Sons, p. 438.
Knowles, J. E. (1961), *Proc. Phys. Soc. 78*, 233–238.
Knowles, J. E. (1970), *J. Phys. D: Appl. Phys. 3*, 1346.
Knowles, J. E. (1974), *Philips Res. Rep. 29*, 93.
Knowles, J. E. (1975), *IEEE Trans. Magn. MAG-11*, 44.
Koops, C. G. (1951), *Phys. Rev. 83*, 121–124.
König, U. (1974), *Appl. Phys. 4*, 237.
König, U. (1975), *IEEE Trans. Magn. Mag-11*, 1306–1308.
Kuczynski, G. C. (1971), in: *Ferrites, Proc. Int. Conf., July 1970*, Japan. Tokyo: Univ. of Tokyo Press, pp. 87–95.
Kugimiya, K., Hirota, K. (1989), in: *Advances in Ferrites, Proc. ICF-5, 1989*, India. New Delhi: Oxford and IBH Publ. Co., pp. 853–860.
Landolt–Börnstein (1970), *Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds*, Vol. 4. Hellwege, K. H., Hellwege, A. M. (Eds.) New York: Springer, pp. 50–340.
Lescroel, Y., Pierrot, A. (1960), *Cables and Transm. 14*, 220.
Lin, I-Nan, Misra, R., Thomas, G. (1982), *IEEE Trans. Magn. MAG-18*, 1544.
Morell, A., Hermosin, A. (1980), *Ceram. Bull. 59*, 627.
Morineau, R., Paulus, M. (1975), *IEEE Trans. Magn. MAG-11*, 1312–1314.
Nakata, A., Chihara, H., Sasaki, A. (1985), *J. Appl. Phys. 57*, 4177–4179.
Néel, L. (1948), *Annales de Physique 3*, 137–198.
Ochiai, T., Okutani, K. (1985), *Advances in Ceramics*, Vol. 16, *Fourth Int. Conf. on Ferrites*. Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 447–456.
Ohta, K. (1963), *J. Phys. Soc. Jpn. 18*, 685.
Okazaki, K. (1981), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 1. Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 23–37.
Okazaki, K., Igarashi, H. (1971), in: *Ferrites, Proceedings of the Int. Conf. July 1970*, Japan. Tokyo: Univ. of Tokyo Press, pp. 131–133.
Okutani, K., Mori, T. (1989), in: *Ferrite Processing and Manufacturing, Tutorial Session: Recent Topics in Soft Ferrites, ICF-5, IIT-Powai*: Srivastava, C. M. (Ed.) Bombay, India: Convener.
Ostafiichuk, B. K., Mikharskii, B. K., Fedoriv, V. D., Gorskii, V. V., Garmash, V. Y., Arsenich, I. I. (1989), *Neorganicheskie Materialy 25*, 1815–1819.
Oudemans, G. J. (1968), *Philips Tech. Rev. 29*, 45.
Oyama, S. (1991), *Soft Ferrites '91, Sept. 1991*, San Diego, CA, *Conf. Rep.* Falmouth, ME: Falmouth Associates, Inc.
Pakhomova, N. L., Zalyaletdinov, R. K., Dzerzhkovich, N. B., Kasimenko, L. M., Kozlov, V. A., Semenov, V. I. (1989), *Neorganicheskie Materialy 25*, 1719–1722.
Parker, R. J. (1990), in: *Advances in Permanent Magnetism*. New York: John Wiley and Sons, pp. 80–81.
Paschenko, V. P., Andrev, A. Y., Mikharskii, S. N., Nesterov, A. M., Ganin, V. V., Pimkin, A. Y. (1983), *Poroshkovaya Metallurgiya 8*, 82–85.
Paulus, M. (1971), in: *Ferrites, Proc. Int. Conf., July 1970*, Japan. Tokyo: Univ. of Tokyo Press, pp. 114–120.
Perduijn, D. J., Peloschek, H. P. (1968), *Proc. Brit. Cer. Soc. 10*, 2636.
Pressman, A. L. (1991), *Switching Power Supply Design*. New York: McGraw-Hill, p. 542.
Proc. 1st Int. Conf. on Ferrites (1971): Hoshino, Y., Iida, S., Sugimoto, M. (Eds.). Tokyo: University of Tokyo Press. Also: Baltimore, MD: University Park Press.
Proc. 2nd Int. Conf. on Ferrites (1977), *J. de Phys., Colloq. C1, Suppl. A, 38 C-1*.
Proc. 3rd Int. Conf. on Ferrites (1981): Watanabe, H., Iida, S., Sugimoto, M. (Eds.). Tokyo: Center for Academic Publications, Japan (CAPJ).
Proc. 4th Int. Conf. on Ferrites (1985), *Advances in Ceramics*, Vols. 15, 16: Wang, F. F. Y. (Ed.). Columbus, OH: Am. Ceram. Soc.
Proc. 5th Int. Conf. on Ferrites (1989), *Advances in Ferrites*, Vols. 1, 2: Srivastava, C. M., Patni, M. J. (Eds.). New Delhi: Oxford and IBH Publ. Co.
Regazzoni, A. E., Matijevic, E. (1983), *Colloids and Surfaces 6*, 189.
Reijnen, P. (1968), in: *Science of Ceramics*, Vol. 4. London: Academic Press, pp. 169–188.
Rikukawa, H., Sasaki, I. (1985), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 15, *Fourth Int. Conf. on Ferrites*. Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 215–219.
Röss, E. (1959), *Naturwiss. 46*, 65.
Röss, E. (1966), *Electronic Components Bull. 1*, 136.
Röss, E. (1971 a), in: *Ferrites, Proc. Int. Conf., July 1970*, Japan. Tokyo: Univ. of Tokyo Press, pp. 203–209.

Röss, E. (1971b), in: *Ferrites, Proc. Int. Conf., July 1970*, Japan, Tokyo: Univ. of Tokyo Press, pp. 187–189.

Röss, E. (1982), *IEEE Trans. Magn. Mag-18*, 1529.

Röss, E. (1989), in: *Advances in Ferrites, Proc. ICF-5, 1989*, India. New Delhi: Oxford and IBH Publ. Co., pp. 129–136.

Röss, E., Hanke, I., Moser, E. (1964), *Z. Angew. Phys. 17*, 59.

Rui-Yun, H., Xiao-Li, C., Shu-Xiang, L. (1989), in: *Advances in Ferrites, Proc. ICF-5, 1989*, India. New Delhi: Oxford and IBH Publ. Co., pp. 177–181.

Ruthner, M. J. (1989), in: *Advances in Ferrites, Proc. ICF-5, 1989*, India. New Delhi: Oxford and IBH Publ. Co., pp. 23–34.

Ruthner, M. J., Richter, H. G., Steiner, I. L. (1971), in: *Ferrites, Proc. Int. Conf., July 1970*, Japan. Tokyo: Univ. of Tokyo Press, pp. 75–78.

Sainamthip, P., Amarakoon, V. R. W. (1987), *Abstract 78-E-87, Am. Cer. Soc. Bull.*

Sano, T., Morita, A., Matsukawa, A. (1988), *Proc. Third Ann. High Frequency Power Conversion Conf.*, San Diego, CA.

Sano, T., Morita, A., Matsukawa, A. (1989), in: *Advances in Ferrites, Proc. ICF-5, 1989*, India. New Delhi: Oxford and IBH Publ. Co., pp. 595–604.

Schnettler, F. J., Johnson, D. W. (1971), in: *Ferrites, Proc. Int. Conf.*, July 1970. Japan. Tokyo: University of Tokyo Press, pp. 121–124.

Shichijo, Y., Takama, E. (1971), in: *Ferrites, Proc. Int. Conf., July 1970*, Japan. Tokyo: Univ. of Tokyo Press, pp. 210–213.

Shichijo, Y., Asano, G., Takama, E. (1964), *J. Appl. Phys. 35*, 1646.

Shinohara, T., Murakami, S. (1981), in: *Ferrites, Proc. Int. Conf., Sept.–Oct., 1980*, Japan. Cent. Acad. Publ. Jpn. (CAPJ), pp. 321–323.

Slick, P. I. (1971), in: *Ferrites, Proc. Int. Conf., July 1970*, Japan. Tokyo: Univ. of Tokyo Press, pp. 81–83. Also see U.S. Patent 3609083.

Slick, P. I. (1980), in: *Ferromagnetic Materials*: Wohlfarth, E. P. (Ed.). Amsterdam: North-Holland Phys. Publ. Co., pp. 190–241.

Smit, J. (1971), in: *Magnetic Properties of Materials*: Smit, J. (Ed.). New York: McGraw-Hill Book Co., pp. 1–19.

Smit, J., Wijn, H. P. J. (1959a), in: *Ferrites*. New York: John Wiley and Sons.

Smit, J., Wijn, H. P. J. (1959b), in: *Ferrites*. New York: John Wiley and Sons, pp. 15–42.

Smit, J., Wijn, H. P. J. (1959c), in: *Ferrites*. New York: John Wiley and Sons, p. 140.

Smit, J. Wijn, H. P. J. (1959d), in: *Ferrites*. New York: John Wiley and Sons, pp. 179–190.

Smit, J., Wijn, H. P. J. (1959e), in: *Ferrites*. New York: John Wiley and Sons, p. 212.

Smit, J., Lotgering, F. K., van Stapele, R. P. (1962), *J. Phys. Soc. of Japan, 17, Suppl. B-1*, 268–272.

Snelling, E. C. (1988), in: *Soft Ferrites*. London: Butterworths, pp. 201–231.

Snelling, E. C. (1989), in: *Advances in Ferrites, Proc. ICF-5, 1989*, India. New Delhi: Oxford and IBH Publ. Co., pp. 579–586.

Snoek, J. L. (1936), *Physica 3*, 463.

Snoek, J. L. (1947), *New Developments in Ferromagnetic Materials*. New York, Amsterdam: Elsevier.

Stijntjes, T. G. W. (1970), *Philips Res. Rep. 25*, 95–107.

Stijntjes, T. G. W. (1989), in: *Advances in Ferrites*, Vol. 1: Srivastava, C. M., Patni, M. J. (Eds.). New Delhi: Oxford and IBH Publ. Co.

Stijntjes, T. G. W., Roelofsma, J. J. (1985), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 16, *Fourth Int. Conf. on Ferrites*. Columbus, OH: The Am. Ceram. Soc., pp. 493–506.

Stijntjes, T. G. W., Klerk, J., Rooymans, C. J. M., Broese van Groenou, A., Pearson, R. F., Knowles, G. E., Rankin, P. (1971), in: *Ferrites, Proc. Int. Conf. July 1970*, Japan. Tokyo: Univ. of Tokyo Press, pp. 191–193.

Stuijts, A. J. (1964), in: *Microstructure of Ceramic Materials*, Proc., NBS Miscellaneous Publication 257. Available from U.S. Govt. Printing Office, Washington, DC.

Stuijts, A. J. (1971), in: *Ferrites, Proc. Int. Conf. July 1970*, Japan. Tokyo: Univ. of Tokyo Press, pp. 108–113.

Sugimoto, M. (1985), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 15, *Fourth Int. Conf. on Ferrites*. Columbus, OH: Am. Ceram. Soc. pp. 5–10.

Sugimoto, M. (1989), in: *Advances in Ferrites, Proc. ICF-5, 1989*, India. New Delhi: Oxford and IBH Publ. Co., pp. 3–12.

Sundahl, R. C., Ghate, B. B., Holmes, R. J., Pass, C. E., Johnson, D. W. (1981), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 1. Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 502–511.

Takama, E., Ito, M. (1979), *IEEE Trans. Magn. Mag-15*, 1858–1860.

Tanaka, T. (1978), *Jpn. J. Appl. Phys. 17*, 349–354.

Tanaka, T. (1981), *J. Am. Cer. Soc. 64*, 419–421.

Tebble, R. S., Craik, D. J. (1969a), in: *Magnetic Materials*. London: Wiley-Interscience, pp. 562–602.

Tebble, R. S., Craik, D. J. (1969b), in: *Magnetic Materials*. London: Wiley-Interscience, pp. 656–713.

Tebble, R. S., Craik, D. J. (1969c), in: *Magnetic Materials*. London: Wiley-Interscience, p. 577.

Tsunekawa, H., Nakata, A., Kamijo, T., Okutani, K., Mishra, R. K. Thomas, G. (1979), *IEE Trans. Magn. Mag-15*, 1855.

van den Broek, C. A. M., Stuijts, A. L. (1977), *Philips Tech. Rev. 37*, 157.

Venkataramani, N., Srivastava, C. M. (1987), *IEEE Trans. Magn. Mag-23*, 2221–2223.

Visvanathan, B., Murthy, V. R. K. (1990), *Ferrite Materials*. New Delhi: Narosa Publishing House and Springer-Verlag.

Wagner, U. (1980), *J. Magn. Magn. Mater. 19*, 99.

Warlimont, H. (1990), *IEEE Trans. Magn. Mag. 26*, 1313–1320.

Watanabe, F. (1991), *Soft Ferrites '91, Sept. 1991*, San Diego, CA, *Proc. conf.* Falmouth, ME: Falmouth Associates, Inc.

Webster, W. L. (1925), *Proc. Royal Soc. (A) 109*,

570–584.
Weiss, P. (1907), *J. Physique 6*, 661–690.
Went, J. J., Rathenau, G. W., Gorter, E. W., van Oosterhout (1952), *Philips Tech. Rev. 13*, 194–208.
West, B., Yang, D., Jeffers, F. (1991), *J. Appl. Phys. 69*, 5637–5639.
Wickham, D. G. (1960), *J. Inorg. and Nucl. Chem. 14*, 217.
Wickham, D. G. (1971), in: *Ferrites, Proc. Int. Conf., July 1970*, Japan. Tokyo: Univ. of Tokyo Press, pp. 105–107.
Wijn, H. P. J. (1971), in: *Ferrites, Proc. Int. Conf., July 1970*, Japan. Tokyo: Univ. of Tokyo Press, pp. XIX–XXIII.
Wilson, T. G. (1985), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 16, *Fourth Int. Conf. on Ferrites*. Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 433–456.
Wolf, W. P. (1961), *Ferrimagnetism, Reports on Prog. in Physics. 24*, 212–303.
Yamamoto, T. (1990), in: *Electronic Components Sector-Industry Report*. Morgan Stanley and Co., Table II, 4.
Yan, M. F., Johnson, Jr. D. W. (1981), *J. Am. Ceram. Soc. 61*, 342–349.
Yosida, K., Tachiki, M. (1957), *Prog. Theor. Phys. 17*, 331.

一般阅读资料

Bates, L. F. (1961), *Modern Magnetism*, 4th ed. Cambridge: Harvard University Press.
Chikazumi, S. (1964), *Physics of Magnetism*. New York: John Wiley & Sons.
Cullity, B. D. (1972), *Introduction to Magnetic Materials*. Reading, MA: Addison-Wesley.
Goldman, A. (1990), *Modern Ferrite Technology*. New York: Van Nostrand Reinhold.
Heck, C. (1974), *Magnetic Materials and their Applications*. New York: Crane, Russack Co.
Jiles, D. (1991), *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. New York: Chapman and Hall.
Kittel, C. (1986), *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed. New York: Wiley.
Parker, R. J. (1990), *Advances in Permanent Magnetism*. New York: Wiley.
Smit, J., Wijn, H. P. J. (1959), *Ferrites*. New York: John Wiley & Sons.
Snelling, E. C. (1988), *Soft Ferrites*, 2nd ed. Boston, MA: Butterworths.
Standley, K. J. (1962), *Oxide Magnetic Materials*. Oxford: Clarendon Press.

14 多晶半导体陶瓷

Gordon E. Pike

Electronic Ceramics Department, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, U. S. A.

(黄仲斌译　赵梅瑜校)

目录

符号与缩语表

A	Richardson 常量
b	晶界(下标)
c	俘获电流分量
C	单位面积电容
C_D	德拜(Debye)电容因子
$C_{L,R}$	左、右耗尽层单位面积电容
C_∞	高频电容
d	耗尽层宽度
D	陶瓷的晶粒尺寸
$d_{\ell,r}$	左、右耗尽层厚度
e	电子电荷
E_C	导带能量最小值
E_F	费米(Fermi)能级
E_{F0}	兼并费米能级

E_g　禁带

e_{h}, e_{th}　热、热激发电子

E_v　价带能量最大值

ev　晶界的俘获载流子的费米能级

$F_{(x)}$　电场

G　单位面积电导

$G_{L,R}$　左、右耗尽层单位面积电导

G_{dc}　单位面积的直流电导

J　穿过晶界的净电流密度

$J_{dc,i,q}$　同相、正交电流的直流分量

$J_{cb,bl}$, $J_{cb,br}$　晶粒内部与晶界之间的载流子交换所产生的电流密度分量

J_{over}　越过晶界势垒的电流密度

k　玻尔兹曼常量

l, r　左、右晶粒(下标)

N_d　施主态密度

$n_t(E)$　晶界俘获态的能量分布

n_{t0}　晶界区域的俘获电子密度(平衡态时)

P_b　Si 中悬挂键缺陷的标记

Q_b　晶界区域的过剩电荷密度

T　绝对温度

$V(t)$　随时间而变化的总外加电压

V_{ac}, V_{dc}　$V(t)$的交流、直流分量

$Y_{L,R}$　左、右耗尽层单位面积导纳

α　非线性系数

ε　相对电容率

ϵ_0　真空电容率

ζ　费米能级相对于晶粒内部的 E_c 的偏离

τ　时间常量

φ_B　势垒高度

φ_{B0}　平衡态的势垒高度

ω　频率

PTC　正温度系数

TEM　透射电镜照片

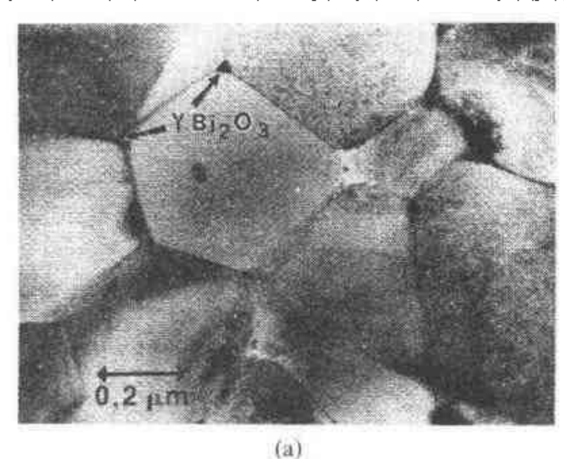
XPS　X 射线光电子谱

• p. 731 •

14.1 引　言

多晶半导体陶瓷是本丛书第4卷中作了一般性介绍的半导体材料的一个特别分支。陶瓷材料基体具有与其它半导体相同的特性，它们都有价带和导带，二者的能量差为禁带，即带隙。通过掺入施主或受主的方法在能带中产生自由载流子，从而增加材料的非本征（杂质）电导。但与教科书中介绍的半导体例子不同，典型的半导体陶瓷要复杂得多，因为它们纯度不高，而且既非化学式量，又不是单晶体（见图14-1）。这种与理想状况的偏离使多晶半导体陶瓷有两大特点，一是其特性与一般半导体不同，二是制造过程难以精确控制。

按照现行的半导体纯度标准，陶瓷体可以说是非常不纯的。微电子用的硅中所含最高杂质浓度为百万分之几的范围，而且通常是有意加入的添加物。但在大多数的陶瓷晶粒内，杂质浓度常常要高得多（0.01%—10%），其中一部分是故意加入的，以得到所要求的微观结构或是电学性能，而另一部分则是来源于某些原料（主要是粉体）中和工艺过程（例如，粉体研磨）。



(a)

(b)

图14-1　半导体陶瓷的透射电镜（TEM）照片
(a)　ZnO压敏电阻的多晶结构的TEM照片，$\gamma\ Bi_2O_3$晶相位于三晶粒交界处；(b)　(a)图中的一个三晶粒交点的高倍放大视图（Sandia国家实验室C. R. Hills提供）

晶粒中显著的非化学式量可能来自于缺陷，其中主要是晶格中填隙正离子或负离子缺位，即使在比较纯的材料中也如此。缺陷密度通常对工艺过程中的氧化或还原的条件比较敏感。而且缺陷的离解能比较小，因此在室温下常常起着浅能级的自掺杂的作用，在这种情况下，可把陶瓷称为缺陷掺杂的。缺陷掺杂对材料的电导率有明显影响，这方面的典型例子是金红石（TiO_{2-x}），只要改变环境的氧分压，它在500℃时的电导率可从10^{-7}s/cm变化到10^{-3}s/cm（Logothetis和Hetrick，1979）。图14-2表示了不同温度时的这一效应。

• p. 735 •

半导体陶瓷中除了主晶相外，还有晶粒与晶粒之间的那一部分，这一部分常常是具有不同化学成分的一种或几种陶瓷晶相［见图14-3(a)］，制造过程中加入这些第二相成分可以控制材料的微观结构，例如，晶粒尺寸及其分布。当然，有时加入这些第二相是为了要得到所要求的电性能。这个情况最常

见的例子是邻近的晶粒间物质是绝缘体。然而，许多半导体陶瓷的邻近的晶粒间晶界中只有很少的第二相[见图 14-3(b)]，但即使在晶粒之间是直接接触的时候，晶界仍对多晶半导体陶瓷的电性能起支配作用，这是因为晶界能从晶粒中俘获和捕捉多数载流子，因而晶界就成为带电荷的二维薄层，并将排斥从邻近晶粒向晶界迁移的带同性电荷的其它载流子，而使晶粒间及贯穿整个陶瓷体的导电过程难以进行，这个效应使多晶半导体陶瓷的电导比相应的单晶材料要低得多，在某些情况下，可相差好几个数量级。

• p. 736 •

有晶界存在并使直流电导大大降低是多晶半导体陶瓷与一般半导体材料的主要差别。事实上，多晶半导体陶瓷的实际应用正是去发掘和利用这个效应及其有关特性，而在其它的大多数半导体的技术中则是要消除或者要减小这个效应及其相关的特性。表 14-1 列出了一些实用的例子。表中所列的有用的功能特性都是基于它们的晶界电学性能，其中不导电的晶界起了重要作用。本章的下面部分将集中讨论具有这一特性的陶瓷材料，而那些直流电导与等价掺杂的单晶材料没有明显差别的陶瓷，其性能在本丛书的第 4 卷中已有了充分叙述。

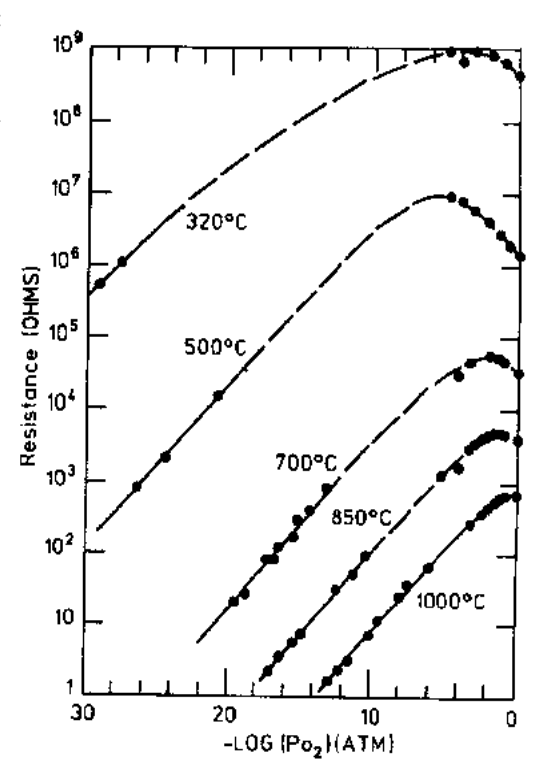


图 14-2 环境的氧化条件对电阻率的影响，TiO_2 周围的氧分压将决定平衡态的晶格缺陷(氧缺位或填隙钛离子)的浓度。这些缺陷就成了施主杂质，因此它们的浓度就决定了自由电子密度和电阻率[Logothetisand Hetrick(1979)提供，E. M. Logothetis，1979 版权，经 Pergamon Press p/c 同意引用]

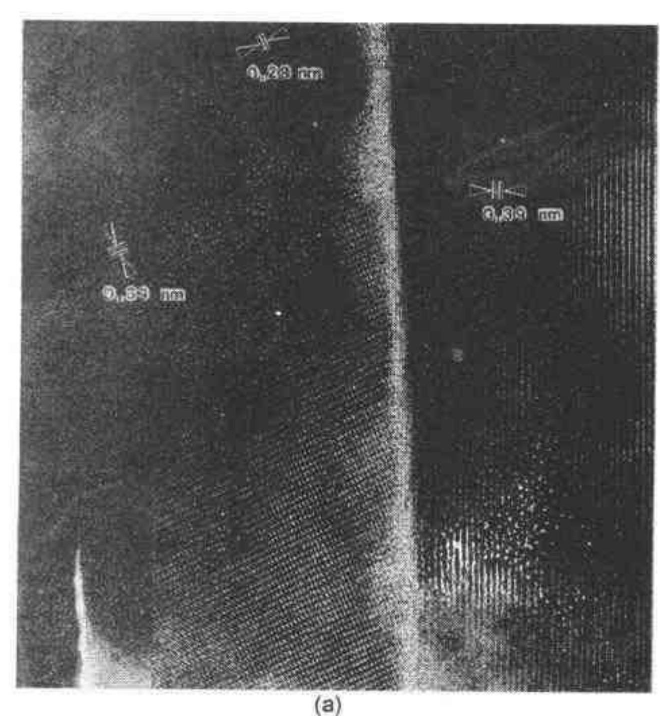
• p. 737 •

表 14-1 多晶半导体陶瓷的应用实例

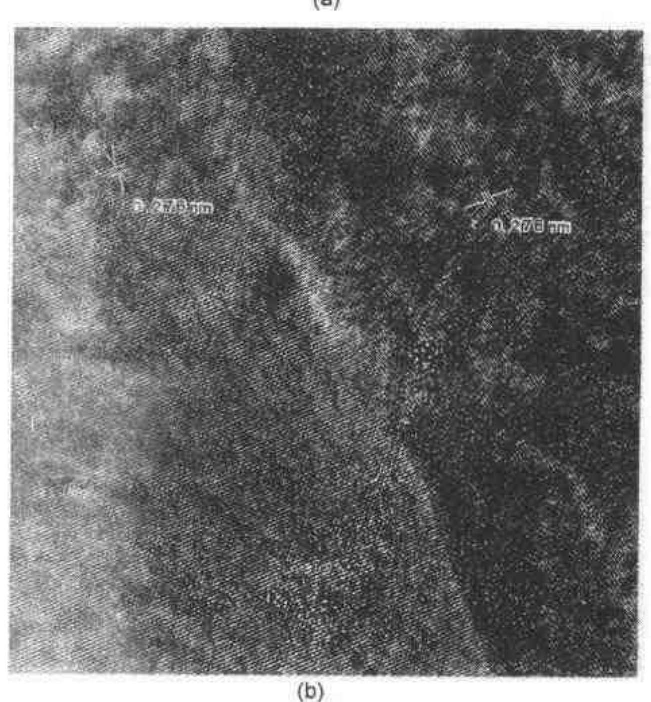
主成分[a]	应　用	功能特性[b]
$SrTiO_3$	阻挡层电容器	有较介电系数值大
ZnO	压敏电阻，压抑瞬间电压，主调节电压值	弱电场时呈绝缘特性，但在强电场下转为导电体
$BaTiO_3$	温度传感器 正温度系数	电阻随温度的升高而显著增加
$Mn_{0.6}Ni_{0.2}O$	温度传感器 负温度系数	电阻随温度的升高而显著降低
TiO_2	氧传感器	在高温下，电阻随氧分压而变化
$Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$	自控加热器	在高温下电阻急剧增加而限制电流

a. 给出的主成分只表明是哪一类材料；

b. 功能特性通常与添加物的百分含量关系较大。



(a)



(b)

图 14-3 $SrTiO_3$ 陶瓷中有第二相存在以及没有第二相存在的晶界的高分辨率透射电镜照片(二幅)。(a)为有富钠的无定形晶粒间相的晶界，这一晶相是由涂覆的 Na_2O 扩散到已烧结的 $SrTiO_3$ 陶瓷中形成的；(b)为没有任何第二相的相似的晶界。[Fujimoto 等提供，M. E. Fajimoto 1985 版权，American Ceramic Society 同意引用]

在本章中，将以陶瓷材料的主晶相的晶粒为半导体作前提，至于原子键，能带结构以及使陶瓷材料成为半导体的机理等内容不再进行讨论。但是，对这部分内容感兴趣的读者，可参看本丛书的第4卷。然而，在本章中要讨论晶界和晶粒间相的作用。至于杂质，缺陷和非化学式量的影响则主要体现在对晶界所形成的静电势垒的上面。材料的微观结构主要通过晶粒尺寸，或是单位厚度材料的晶界数目的方式来表示。

14.2 晶界效应

最简单的多晶半导体陶瓷是指主晶相晶粒的化学组成和缺陷的微观结构完全均匀一致的陶瓷材料，而且其晶粒的结晶取向是随机的。多晶半导体陶瓷的所有重要特性都起源于这一简单模型。与这一简单模型的某些偏离只对这些性能的数值大小有一定影响，当然，从实际应用角度来说，参数的具体数值也是判料材料的重要因素。

虽然个别晶粒而言很可能是均匀一致的，但邻近晶粒间的晶界区却常常有很大的差异，因为块状烧结体的粉末颗粒或是沉积薄膜中的成核小粒的晶体取向是随机的，使它们的直接连接部分的原子所处位置不匹配，见图 14-3(b)。这种原子尺度的不匹配将伴随着在二维的晶界区域内及其邻近部分(几个原子的间距)形成点缺陷并扩展开去。其中，某些缺陷的电子能级在半导体陶瓷的禁带之内，而

起到了俘获载流子的作用，对这类晶界效应及其俘获特性研究得较多的例子是多晶硅中的硅悬挂键(Pb 中心)(Seager 和 Ginley，1979；Johnson 等，1983)。正如在纯的多晶硅中那样，如果这些缺陷是唯一的电荷俘获源的话，那么，每个晶界的电子特性将因邻近晶粒的

• p. 738 •

不匹配程度而有显著的变化，这种很大可变性的情况在多晶硅的实验中已观察到了(Redfield，1981；Seager 和 Ginley，1981，Seager 等，1982)。由于不匹配而引起的这种可变性的一个很著名的例子是在对 GaAs 双晶体取向的系统研究中发现的(Salerno 等，1984)。图 14-4 示出了 GaAs 中的电流密度随倾斜的单晶界的二端电压的变化(Salerno 等，1984)。对于载流子密度为 $2.5\times10^{15}cm^{-3}$ 的双晶体来说，没有不匹配(0°倾斜)的情况时，其电导率最高。而当晶界相对于[110]轴的倾斜角依次为 2.5°，5°和 10°时，电导值将逐渐减小。数据表明，当倾斜角为 10°时所产生的晶界电导值的差异可达 6 个数量级。不仅弱电场时的电导有很大差异，而且电流随电场的变化特性也有本质的不同，这些差异都可归结为由于结晶取向不匹配形成了晶界有不同的俘获电子密度和能量分布而引起的。

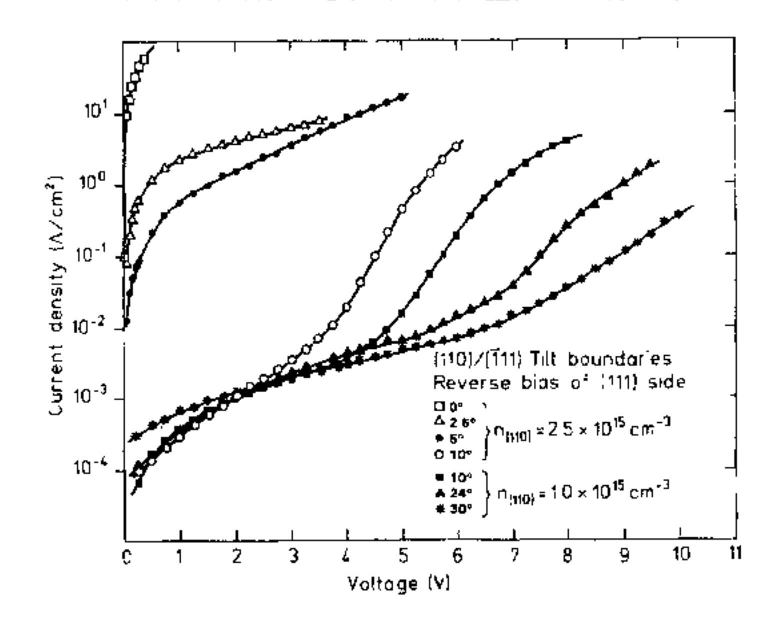


图 14-4 晶粒结晶取向的不匹配对晶界电性能的影响，这些数据取自于二个晶粒间有一定的相对取向而生长的某些 GaAs 双晶体。"参考"晶粒的晶界都是(111)晶面，转向晶粒的晶界是一个偏离(111)的晶面，它是通过在晶界面内相对于参考取向围绕[110]轴旋转而得到的，这样就得到了一个完全倾斜的晶界，实验所得到的倾斜角标在图中。电导的绝对值和电流-电压关系中所出现的较大偏离是由于不匹配的晶界的缺陷中有不同的电荷俘获而形成了不同势垒而引起的[由 Salerno 等提供；J. P. Salerno 同意而引用]

多晶陶瓷的晶粒和晶界区的另一个常见的差异是各种化学杂质在晶界上的偏析，包括了有意加入和无意中混入的杂质。由于晶界的微观结构尚未很好确定，因此还没有对晶界杂质的电子能级进行详细研究。然而，已经弄清了某些杂质在晶界上有时起了电荷俘获态的作用，而另一些时候却并不完全如此。

• p. 739 •

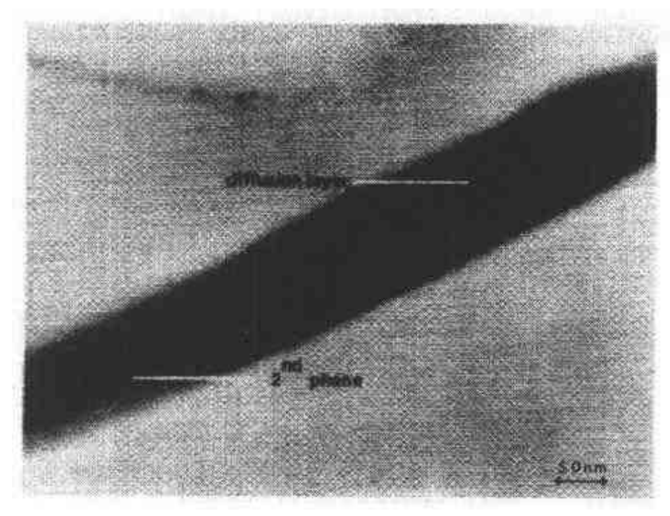


图 14-5　陶瓷晶界处的连续的第二相。本图为 $SrTiO_3$ 陶瓷晶界的透射电镜照片。钛酸盐先在高温下烧结，然后在第二次锻烧过程中将 Bi_2O_3 扩散到材料中去。图中见到的一条黑暗条纹为约 10nm 厚的富 Bi 的无定形第二相。周围不对称的一条较亮的条纹为 Bi 从第二相中扩散到钛酸盐后形成的。扩散层中 Bi 的含量估计为 2%或稍低一些，其宽度由于晶粒的结晶取向不同而有较大变化[按 Franken 和 Viegers(1981)观点，由 P. E. C. Franken 和 D. R. Clarke 提供，并经 J. Materials Scince 同意而引用]

晶界的缺陷和杂质所引起的电荷载流子俘获对多晶半导体陶瓷的电性能影响要比对相应的单晶材料的影响大得多，但由此也赋予其新的有实际应用的特性，即使是在无第二相存在的陶瓷中也将如此。另外，还有一些陶瓷材料，其晶界存在着连续的第二相，见图 14-5。它们对晶界电性能的影响在机理上不同于俘获电荷的单独作用，这将在本章的最后另作讨论。

为了说明多晶半导体陶瓷的电性能，首先要仔细地研究个别晶界(或双晶体)的特性。正如所有多晶半导体陶瓷的大多数效应可在均匀一致的理想模型中得到，单晶界也可显示出均质模型的大多数效应，在实际陶瓷体中所发现的多晶界效应将在本章的最后一节介绍。

• p. 740 •

14.3　静电势垒及输运特性

14.3.1　平衡态

图 14-6 说明了理想双晶体在平衡时的能带结构。若以电性上为中性的，而在空间又如图 14-6 所示的分离的两个 n 型半导体陶瓷的晶粒(左、右)为例，可以看到，价带能级最大值 E_v，导带能级最小值 E_c，以及每个电子的吉布斯(Gibbs)自由能(费米能级，E_F)都为相对于晶粒边界的平面。为了说明这一概念，这里的第三部分材料用晶界区来表示，它与晶粒有相同的化学组成和晶相结构，并包含了上面所提到的各种杂质和缺陷，由于这些杂质和缺陷具有一定的浓度，使这一薄片材料(几个原子的薄层)的兼并费米能级 E_{F_0}而与晶粒不同。如果这三部分材料连接成一个实际的双晶体时，系统将发生变化以使每一个电子都有统一的吉布斯自由能，这一过程是通过自由电子在晶界的缺陷或杂质处的俘获而进行的。每一个被俘获的电子将使邻近的电子不易再被俘获。当一个电子从晶粒内部迁移到晶界所需要的静电能补偿了占据禁带中的一个俘获态所增加的化学能时，就达到了平衡。其结果示于图 14-6 中。俘获的负电荷构成了一个二维薄层，而里面则是一个带正电的施主态的壳层。这一情况在数学上可用一个势垒的大小(高度)来描述：

· p. 741 ·

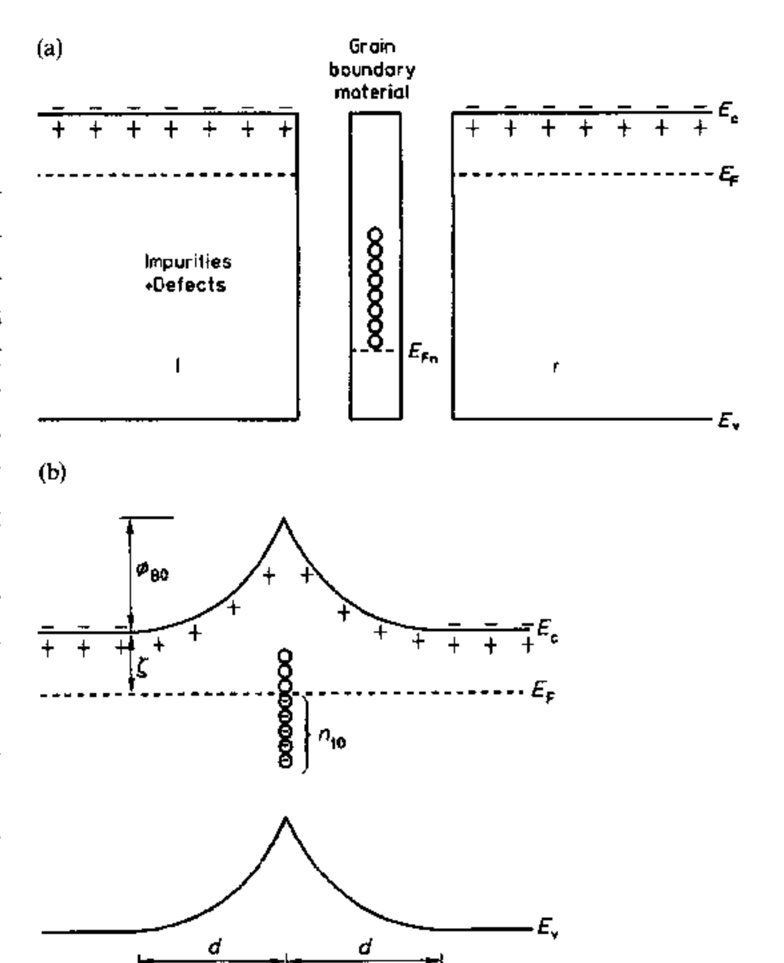


图 14-6 分离的双晶体的一个示意图。(a)图中示出了 n-型半导体的左边和右边的单晶晶粒的能带图中有一个无序的、不纯净的、薄层的同质半导体。这一薄层材料通常有与邻近的晶粒不同的兼并费米能级 E_{Fn}，且在禁带内有电子能级。在图示的分离状态时，E_{Fn} 以上能级未被占据。(b)当二部分连接成为一个处于平衡态的实际双晶体后，电子就从晶粒迁移到晶界并使费米能级调整划一，可用一个能量为 φ_{B0} 的对称的静电势垒来描述所形成的薄层的电荷构型，这个电荷构型由晶界的负电荷及在两边的 d 的距离内由施主电离的正电荷所补偿而形成

$$\phi_{B0}=\frac{e^2 n_{t0}^2}{8\varepsilon\varepsilon_0 N_d} \tag{14-1}$$

耗尽层的宽度

$$d=\frac{n_{t0}}{2N_d}=\left[\frac{2\varepsilon\varepsilon_0\phi_{B0}}{N_d e^2}\right]^{1/2} \tag{14-2}$$

式中，ε_0 是真空的电容率，ε 是相对电容率，N_d是施主态的密度，而 n_{t0}为晶界的局部的俘获电子密度(平衡态时)。如果施主态的密度随距离的变化(从晶界开始)不是均一的话，则 N_d 应该用一个积分来代替。

为了要得到半导体陶瓷的势垒高度和耗尽层厚度的数量大小的概念，现从 ZnO 压敏电阻的某些典型参数为例，如，$N_d=10^{18}\text{cm}^{-3}$，$\varepsilon=8.5$，$n_{t0}=5\times10^{13}\text{cm}^{-2}$时，$\phi_{B0}=0.66\text{eV}$ 及 $d=250\text{nm}$。这里应该注意，大多数材料在其任何表面上(例如，晶界)有～10^{15}原子/cm^2，因此，只需要一小部分表面态作为俘获态(n_{t0})以形成实在的势垒。利用玻尔兹曼相对聚集因数，$\exp[\phi_{B0}/(kT)]$，这里，k 为玻尔兹曼常量，T 为绝对温度。可以看到在室温时，在 10^{11} 个电子中只有一个导带电子能有足够的热能以越过这一势垒的高度，这就说明即使只俘获了少量的电荷载流子的多晶半导体陶瓷的晶粒间导电仍很困难的缘由。用来测定 ϕ_{B0}数值的实验方法通常有好几种，正如在方程式(14-14)和方程式(14-15)中可以看到的，测量

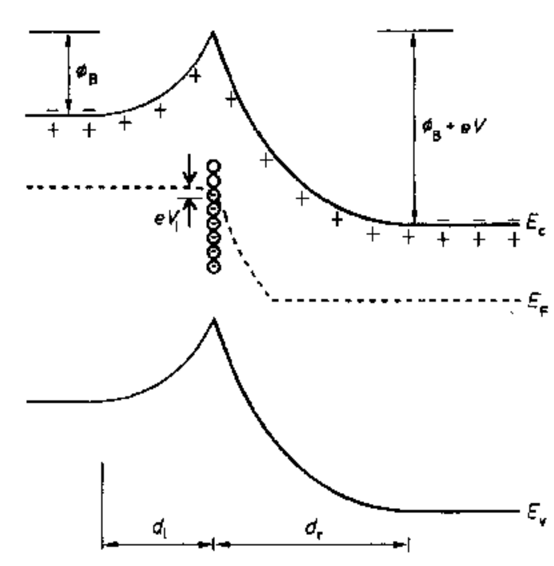


图 14-7　有外加电压存在时，双晶体的能带图。当一个电压(V)加到有势垒的双晶体上时，其能带和电荷所占据的能级都发生了变化。一般来说，晶界处俘获电荷更多，复合耗尽层的宽度(d_l+d_r)变得更大，然而，ϕ_B 却减小了。eV_1是晶界与带较多负电荷的晶粒的准费米能级的差

稳定态的电导随温度的变化，或者测量某一温度时晶界的单位面积的电容都可得到一个 ϕ_{B0}的值。对于已很仔细地表征过的双晶体来说，这些实验方法是很容易进行，并可得到一致的结果(Seager 和 Pike，1979)。然而，对于有着大量的而且特性不同的晶界的实际陶瓷体来说，多晶粒效应将使分析复杂化，这在后面将要讨论的。

14.3.2　稳定态

· p. 742 ·

在稳定态，或者有一直流电场存在时，双晶体的能带结构变成了如图 14-7 所示的情况。双晶体的左边与右边的导带的能量差为 eV，这一能量差是由外加电压所引起的*。晶界俘获载流子的准费米能级对这一能带变化有决定性的作用，在稳定态(甚至在平衡态)时，俘获的电荷并不是永久固定在它们的位置上，而是有一个载流子在晶粒内部和晶界之间的动态交换过程。这一过程可用电流分量来描述：

$$J_{lb}=cAT^2\exp\left(-\frac{\phi_B+\zeta}{kT}\right),$$

$$J_{bl}=cAT^2\exp\left(-\frac{\phi_B+\zeta+eV_1}{kT}\right), \tag{14-3}$$

$$J_{rb}=cAT^2\exp\left(-\frac{\phi_B+\zeta+eV}{kT}\right),$$

$$J_{br}=cAT^2\exp\left(-\frac{\phi_B+\zeta+eV_1}{kT}\right) \tag{14-4}$$

式中，c 是流入处于俘获态的晶界的电流分量，A 是 Richardson 常量(Cze，1969)，l，r 和 b 下标分别表示左边晶粒、右边晶粒和晶界。eV_1 值为晶界俘获载流子的费米能级相对于有较多负电荷(较高电子能)晶粒的费米能级的偏离量，见图 14-7。稳定态时的 eV_1 值可由流入晶界的净电流为零时的这个条件来确定，于是可得到：

$$eV_1=kT\ln\left\{\frac{2}{1+\exp[-eV/(kT)]}\right\}\to kT\ln 2, eV>>kT \tag{14-5}$$

此时，晶界的费米能级为固定在接近于有较多负电荷的晶粒的能级处。而对于左边的晶粒有较多负电荷的这一特定关系是因为晶界向二边(J_{bl}和 J_{br})连续流失等量电荷而造成的。但当电压高于 $3kT$ 时，只能从左边再流入，因为从能量角度考虑时是很难从右边流入。势

* 假定晶界区单独承受了全部的外加电压，而忽略了晶粒上那部分压降，这在大多数的实际应用中，对双晶体和电子陶瓷来说，都是一个很好的近似。但如果 ϕ_B很低(相对于较大的外加电压及平衡态的晶界俘获量很低时)，必须要从外加电压(V)中减去晶粒的压降，才能得到晶界的压降。

垒的高度 ϕ_B，取决于该处俘获电荷的量。对于局部的电荷密度，从二个表达式可以计算得定量关系（Pike 和 Seager，1979），过剩电荷密度与图 14-6(a)中所示的兼并费米能级 E_{Fn}以上所占据的俘获态数目有关，即

$$-Q_b = e\int_{EV}^{EC} n_t(E)[f(E,E_F) - f(E,E_{Fn})]dE \qquad (14\text{-}6)$$

也可以从双晶体的总体上应是中性的以及晶界的电荷数必须与耗尽层中的电荷数相等的要求来得到

$$-Q_b = eN_d(d_l + d_r) = (2\varepsilon\varepsilon_0 N_d)^{1/2}[\phi_B^{1/2} + (\phi_B + eV)^{1/2}] \qquad (14\text{-}7)$$

把二个表达式等同，即可得到有 ϕ_B 项的方程，这就是通常的数字方法的解。进一步计算越过势垒的电流密度也可以得到结果，那就不同于所提到的 $\phi_B(V)$的几种解法。但是要这样做的话，先得假定晶粒间流过的电流是越过势垒的热离子发射*

$$J = \left(1 - \frac{c}{2}\right)AT^2 \cdot \exp\left(-\frac{\phi_B + \zeta}{kT}\right)\left[1 - \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)\right] \qquad (14\text{-}8)$$

• p. 743 •

根据方程式(14-6)中积分，$\phi_B(V)$，还有 $J(V)$，的变化将取决于 E_{F_n}以上的俘俘获态的能量是如何分布的，图 14-8 表示了 $n_t(E)$的四种不同分布得到的电流-电压曲线。但在 E_{Fn}以上都有相同的总俘获面密度(cm^{-2})及相同的平衡态的占据分量。在较新的资料中，还给出了这一 log-log 图的最大斜率，$\alpha = \Delta\log J/\Delta\log V$。这一计算是可逆的，也就是说，已知某一双晶体的一组电流-电压数值后，可以反过来计算得晶界区的密度和能量分布(Pike 和 Seager，1979)。也作了一些努力企图用这个方法通过实验来测定 $n_t(E)$，但同样是因为多晶效应，只在双晶体上取得了明显的成功(seager 等，1979；Rossinelli 等，1989)。

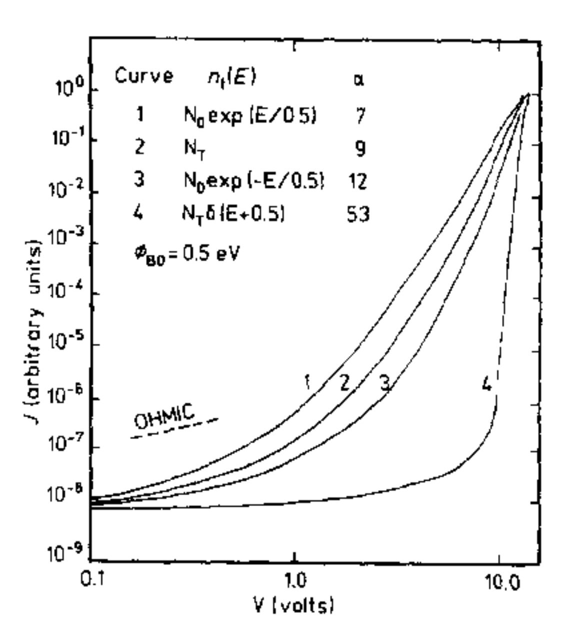


图 14-8 理想双晶体的电流-电压特性。计算得到电流密度与加在具有晶界势垒的双晶体二边的电压关系的 4 条曲线。为了说明在 E_{Fn}以上的晶界俘获态的不同能量分布的影响，每条曲线都假定有不同的能量分布：(1)，密度朝 E_C 方向呈指数增加；(2)能量密度是均匀一致的；(3)密度朝 E_C 方向呈指数减小；(4)所有状态在一个能级上。双晶体的其它参数都相同。α 值为这一 log-log 关系曲线的最大斜率(Pike 和 Seager 提供，1979)

* 也可以把载流子的迁移和扩散作为穿越势垒的输运模型。这个结果的基本点并没有因为处理方法的改变而会有不同(Stratton，1956)。

表 14-2　选用的添加物对 ZnO 压敏电阻作用

作用	添加物
形成晶界俘获态以产生 ϕ_B	Bi,Ba,Pr,Pb
通过增加碰撞电离以增大非线性	Co,Mn
增大晶粒电导从作大电流时用	Al,In
增加稳定性以降低电性能的衰退	Cr,Ni,Sb,Na
抑制晶粒生产	Al,Si,Sb
促进晶粒生长	Be,T.,Sn

• p.744 •

到此为止，本章对电性能的讨论基本上都是属于理论性的，然而，在所讨论的现象中已有了很多实验的证据，而且烧结的陶瓷体中有杂质存在还会使多种电性能和机械性能得以产生或增强；表 14-2 为 ZnO 压敏电阻中一些效应的简要总结。对表 14-2 中的二个方面，将在下面进行较为详细的讨论以阐述在陶瓷中采用少量添加物的方法可使电性能发生变化的程度。图 14-9 表示了以 ZnO 为半导体主晶相(～99%)的三种陶瓷样品的电流密度随电压的变化。虚线这条曲线表示无故意添加其它化学品的烧结 ZnO 的结果(1200℃,16h)，材料具良好的导电性，～10s/cm，并符合欧姆关系($J\propto F$)。实线则为 ZnO 粉末在烧结(1100℃,16h)之前添加了 0.5mol% Bi_2O_3 的结果。可以看到两个值得注意的现象。在弱电场下或是每一晶界上的电压较小时，电导率几乎可降低 12 个数量级，这是由于 ZnO 晶界的高势垒(与 Bi 有关的电子俘获态)而引起的。众所周知，Bi 不溶于 ZnO，因此 Bi_2O_3 将在慢冷却过程中遗留在烧结 ZnO 的晶界区。并且，已经发现了室温下大多数富 Bi 的氧化物位于陶瓷体的三晶粒间隙处(见图 14-1)，只有少部分留在晶界内。但是，留下来的这点密度就足以使该处的俘获有明显增加。添加 Bi 的第二个显著作用是在电流一电压特性中产生了明显的非线性。非线性系数(α)可达到其最大值，～7。这一值与图 14-8 用某一分布 $n_t(E)$ 所计算的结果相差无几。TiO_2 陶瓷(Yan 和 Rhodes,1982)，$SrTiO_3$ 陶瓷(Gaucher 等,1988)及 $BaTiO_3$ 陶瓷(Heywang,1971;Ihrig 和 Puschert,1977)等系统也有类似结果。这些稳态的结果具有多晶半导体陶瓷的特性，在这些陶瓷中，只有多数载流子在确定势垒高度(它随电压而变化)$\phi_B(V)$时能起重要作用。

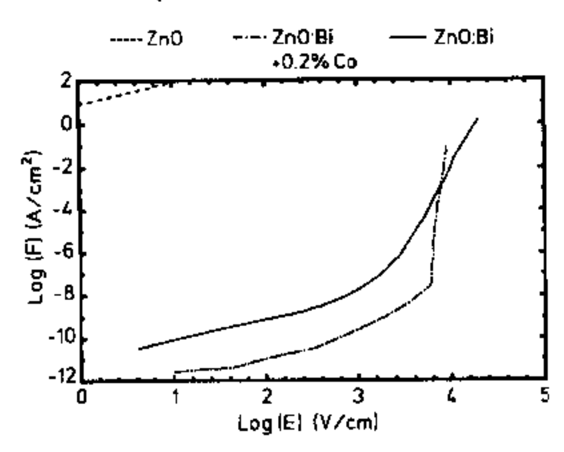


图 14-9　ZnO 陶瓷的电流电压曲线。图中表示了三种不同化学组成的 ZnO 陶瓷的三条电流密度随电场变化的实验曲线。虚线为烧结的纯(标称) ZnO，实线为添加 0.5mol% Bi_2O_3 的烧结 ZnO，带点的虚线为第二个组分中再加入 0.2mol% CoO。上述曲线的 α 的最大值分别为 1,7Ω 和 37Ω

图 14-9 中带点的虚线是在 ZnO:Bi 的陶瓷中又加入了另一化学物，钴的作用与 Bi 不同，Co(以及其它 3d 过渡金属)是溶于 ZnO 的，并置换 Zn^{2+} (Hausmann,1969;Fickou 等,1985)。弱电场的电导将进一步减小，这无疑是由于 Co 的作用而在晶界上产

生了附加的俘获。然而，更为值得注意的是非线性很大，$\alpha \sim 37$（在接近 10^4V/cm 时），且其起始部分的曲线很陡峭。这种由绝缘体变成高差动（differential）导体的开关性能，使这一材料可在商业中作为限流器，其作用非常相似于齐纳（Zener）二极管。ZnO 压敏电阻（可变电阻）与齐纳二极管的差别为：前者无极性，且可在高得多的电压下工作。

• p. 745 •

除了在陶瓷中加入化学添加物外，热处理的条件也能对电性能有较大的影响，因为大多数半导体陶瓷是氧化物，且氧缺位和填隙正离子都可起自掺杂作用，因此烧结和退火的温度，以及环境的氧化或还原的气氛也必定影响材料的性能。在这方面有过很多实验工作，但一般说来尚缺少仔细的基础研究。一个例外是最近对 ZnO 压敏电阻的晶界的氧浓度的研究，已用 X 射线光电子谱（XPS）和正电子湮没谱来验证氧的作用及其随退火温度的变化（Gupta 等，1989；Stucki 和 Greuter，1990）。

已提出了许多模型来解释 ZnO 压敏电阻中所观察到的 α 值很大这一特性。多年来，已认识到用图 14-7 和图 14-8（Bernasconi 等，1976）的比较简单模型无法解释每个晶界为 3－4V 的现象。一些研究小组已提出了一个概念，即少数载流子（对于 ZnO 来说为空穴）对晶界电压值起了重要的作用（Mahan 等，1979；Pike，1982）。虽然对于禁带宽度为 3.2eV 的 ZnO 来说，室温下的空穴数量在热处理过程中是完全可以忽略的，但在碰撞电离的非平衡过程中又可以产生出空穴，如图 14-10 所示。越过势垒的大多数电子由于发射光声子而很快失去过剩的能量，并停留在某一个导带最小值 E_C 附近，在图 14-10 中标以 e_{th}。然而，其中一小部分电子并没有在这一过程中失去能量，而是被加速而得到较大的动能。在图 14-10 中，这些热电子 e_h，通过一个新的机理，即一旦超过阈值条件时，$eV + \phi_B > E_g$，可失去能量。正如在图 14-10 中所示的，热电子可以与价带电子碰撞以使它们碰撞电离而进

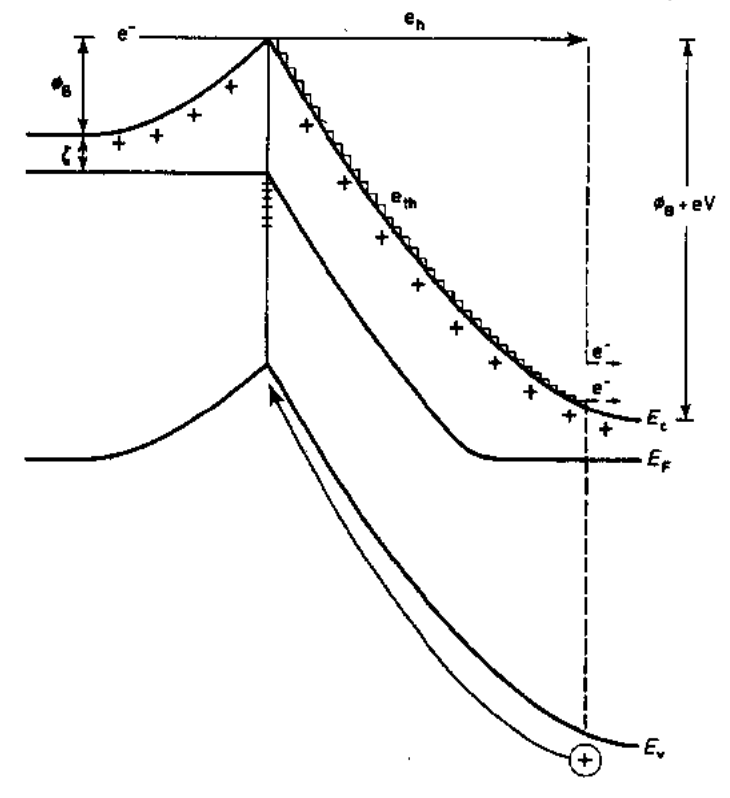


图 14-10 空穴在晶界附近形成。这一能带图示出了由热电子碰撞电离的机理。由于光声子的发射，使越过势垒的大多数电子很快热激发，并用 e_{th} 表示。在这一过程中一些电子跑逸了并成为“热”的或高能电子。当它们的动能大于禁带时，这些电子通过碰撞电离从价带来的电子而失去能量，留下带正电荷的空穴向俘获在晶界的电子移动，并使那里的净电荷量减小（由 Pike 等提供，1985）。

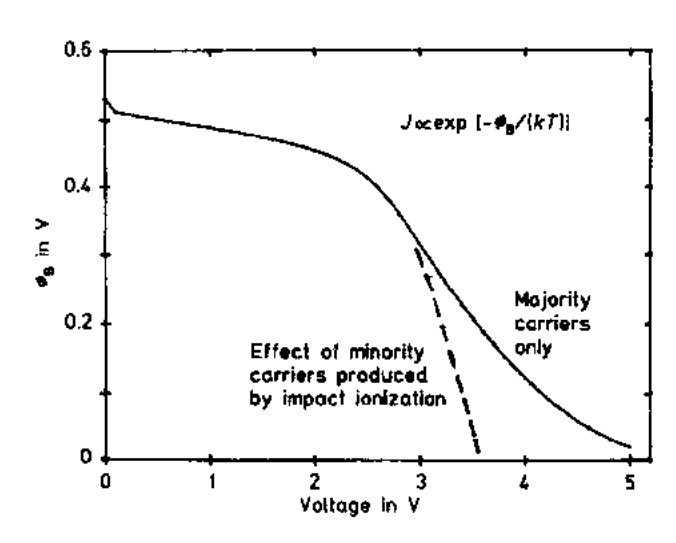


图 14-11 空穴的产生对势垒高度的影响。本图画出了晶界俘获态都为同一能量的双晶体的势垒高度随电压变化的计算曲线。实线为多数载流子单独起作用情况，ϕ_B 慢慢降低到零(5V 以上时)。当加上高于禁带阈值的碰撞电离作用时，得到了虚线的结果；ϕ_B 随电压而较快减小，从而在电流-电压关系中出现了大得多的非线性(由 Pike 等，提供，1985)

入导带。这一导电过程的更重要之处在于在价带中形成了带正电的空穴，这些空穴受到晶界俘获电子的强烈吸引，并很快移动到那里去。这一个过程降低了净的俘获电荷量，从而使势垒减小。ϕ_B 值减小一直到晶界能俘获足以与空穴电流相等同的电子电流时为止，于

· p. 746 ·

是达到了一个新的稳定状态。已经计算了典型的 ZnO 材料在有空穴产生以及没有空穴产生的情况时的 ϕ_B 随外加电压的变化，并已表示在图 14-11 中。按照方程式(14-8)，电流密度与 ϕ_B 呈指数关系变化，因此当空穴出现时非线性的增大应是显而易见的。通过测量具有特征能量的禁带光子(它们是由空穴与热激发电子 e_{th} 的重新结合而产生的)可以直接证实空穴的确在高非线性的导带区形成的(Pike 等，1985)。空穴存在的另一个证据是所谓的"负电容"，将在下面章节讨论。

上面所描述的稳态的异常导电现象是由于外加电压的变化所引起的。如果半导体陶瓷又是铁电体时，就会产生另一种由于温度变化而引起的异常导电现象，其关键参数也是势垒高度 ϕ_B。方程式(14-1)表明势垒高度与相对介电系数 ε 成反比。根据居里-外斯定律，高于铁电体的居里温度时，ε 随温度升高而显著降低，这特使 ϕ_B 增高。此外，按方程式(14-8)，电导将呈指数减小(Heywang，1971；Mader 等，1984)。图 14-12 给出了 $BaTiO_3$ 及其含 Sr 或 Pb 的有关化合物系列的电阻率的温度关系的实例(Andrich，1969)。这一效应已被广泛地用来制造"正温度系数"(PTC)电阻器作为

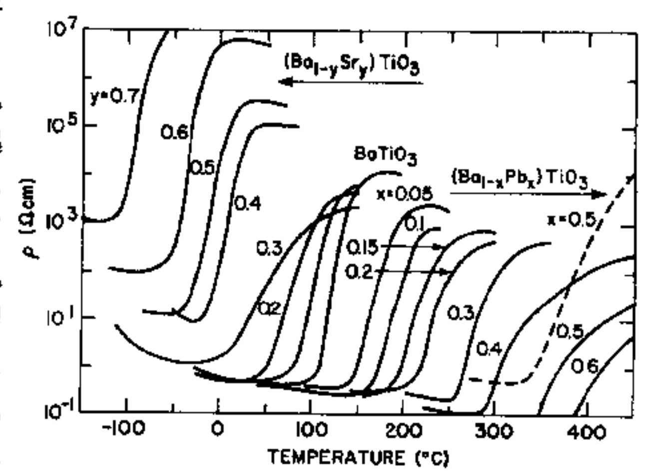


图 14-12 多晶铁电半导体的电阻率与温度关系。图中曲线为烧结的 n-型 $BaTiO_3$ 陶瓷及其由 Sr 或 Pb 置换 Ba 的有关化合物中测得的电阻率随温度的变化。这种离子置换将使居里温度发生变化。0.3mol%的 $LaTiO_3$ 使混合钛酸盐半导化。在这些化合物的居里温度以上，介电系数的减小使势垒高度增加，以及电阻率增大的作用，在图中是显而易见的[取自 Andrich (1969)，由 D. Clarke 提供，经 Philips Technical Review 同意发表]

温度传感器(热敏电阻)和自控发热元件(Hill 和 Tuller,1986)。在后一个应用中,PTC 元件与加热器串联,元件的焦耳(Joule)发热过程起了调节作用,即电流增大使温度升高及电阻增加,这又会使电流减小。

• p. 747 •

14.3.3 谐波响应

在陶瓷晶界(由于俘获了载流子而具有静电势垒)上施加一个迭加在稳态电压上的谐波电压时,将可观察到一些有趣的现象。为了讨论的方便起见,这里只考虑陶瓷晶粒中只有一个浅能级的施主元素的情况。但是,也观察到了多元施主效应,并进行了广泛的研究(Blatter 和 Greuter,1986;Greuter 等,1986)。除了浅能级施主的效应外,深能级的施主元素在单一双晶体中还是一个色散源。因此,即使在平衡态时也与下面讨论的简单情况完全不同。

已有几个研究小组研究了有电荷俘获的晶界对于一个直流电场及叠加一个频率为 ω 的谐波电压时的总响应为

$$V(t) = V_{dc} + V_{ac}\sin\omega t \tag{14-9}$$

此时,$eV_{ac}<kT$(Seager 和 Pike,1980;Pike,1984;Blatter 和 Greuter,1986)。晶界单位面积的电导和电容符合德拜(Debye)色散关系

$$G(w) = G_{dc} + \frac{\omega^2\tau C_D}{1+\omega^2\tau^2} \tag{14-10}$$

$$C(w) = G_{\infty} + \frac{C_D}{1+\omega^2\tau^2} \tag{14-11}$$

式中,当没有深能级施主元素时,G_{dc}为直流电导,C_{∞}是高频电容,τ 是时间常量,它与晶粒内部/晶界的电荷交换有关,C_D 是势垒参数的一个复函数,在 $V_{dc}=0$ 时(也就是为平衡态),它为零。下面将先讨论上述情况,然后讨论有一个非零值的稳态电压时的响应。

14.3.3.1 平衡态的谐波响应

• p. 748 •

即使无详解,但从对称要求可见,在图 14-6(b)中所示的单一的且对称的晶界势垒的电导和电容是与谐波频率无关的,用晶界导纳的简单模型可以验证这一与频率无关的特性(这个特性在后面章节还要用到)。在图 14-13 中,晶界被画作为中间的一个结点,这一结点通过电导-电容并联网络(代表的耗尽层)把每个邻近晶粒的导电的本体联接起来。由下式给出了左(右)边耗尽层的导纳:

$$Y_{L(R)} = G_{L(R)} + i\omega C_{L(R)} \tag{14-12}$$

根据平衡时所具有的对称性,$G_L=G_R\equiv 2G$ 以及 $C_L=C_R\equiv 2C$。正如在金属－半导体的接触的情况一样,G 和 C 都与频率无关。二个耗尽层网络串联后的总导纳为

$$Y = G + i\omega C \tag{14-13}$$

这表明,仅仅是一个双层结构,在平衡时并没有引入电容和电导的频率关系。

平衡时,单位面积晶界的电导和电容(Seager 和 Pike,1980;Pike,1984)为

$$G = G_{dc} = \left(1-\frac{c}{2}\right)\frac{eA}{kT}\exp\left(-\frac{\phi_{B0}+\zeta}{kT}\right) \tag{14-14}$$

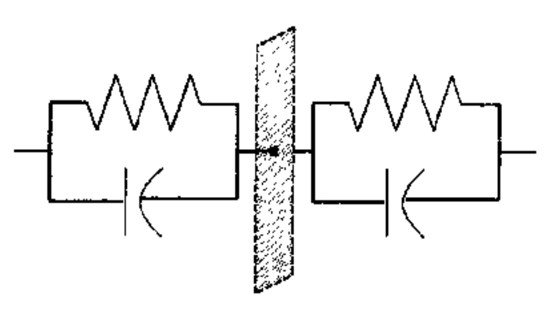


图 14-13 晶界导纳的示意图。并联电导 G,及其电容 C,代表了半导体晶界的耗尽层。晶界(图中阴影区域)在二个耗尽层中间起了电性上的结点作用,耗尽层的另一边为高导电的晶粒本体,并作为每一个网络的输入端

$$C = C_\infty = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2d} = e\left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 N_d}{8\phi_{30}}\right)^{1/2} \tag{14-15}$$

因此从本质上讲,电容是一个平板电容器的电容值,它的二个电极被耗尽层的厚度 $2d$,所隔开,这一结果的一个实际应用是在一个紧密的机械结构中可以得到一个薄层电容介质。如果陶瓷的晶粒尺寸 $D>>2d$,于是陶瓷体的表观(或有效)介电系数为 $\varepsilon\varepsilon_0 D/(2d)$。这将使介电系数呈几何级数增加,并已被公认为是陶瓷晶界层电容器的基础(Goodman,1986)。应当注意,当晶界电导率较高[由方程式(14-2)可知,N_d 大时,则 d 小。]时,以及无晶粒间的第二相(有效的 d 较小)时,增加得较多。

采用既是半导体陶瓷又是铁电体的材料可以制得有实际用途的大容量陶瓷电容器(见本卷第 4 章)。对于铁电体来说,其材料内的局部 ε 值取决于该处的直流电场。然而,因为晶界附近的耗尽层内存在着一个可变电场 $F(x)$,因此计算陶瓷体的 ε 的有效值就不那么容易了。而且,局部的 ε 值与温度关系很大。因此,这类电容器只能用于需要很大的有效 ε 值的一个比较窄的温度范围之内(Goodman,1986)。

• p. 749 •

14.3.3.2 稳定态的谐波响应

在谐波电压上叠加一个稳态电压 V_{dc},使势垒变得不对称(见图 14-7)。对称性被打破之后,将会引起一些有趣且性能异常的谐波现象发生。图 14-14 示出了在多晶 ZnO 压敏电阻材料中所观察到的一些现象中几个例子,并画出了这一材料的电容随直流电压的变化。当电压较低时,电容稍有减小,随后是一个显著增大的区域,最后达到一个最大值,再迅速下降为负值。电容的增大和变为负值

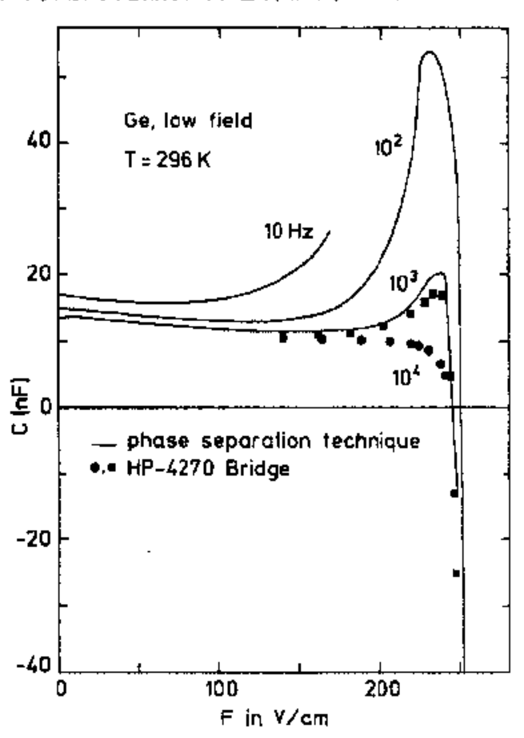


图 14-14 有商业价值的一种低压(General Electric,Type V22ZA3)ZnO 陶瓷压敏电阻的电容随电场的变化。图中示出了测得的 ZnO 压敏电阻的小信号电容随样品上的直流电压的变化。测量的频率范围为 10—10^4Hz,采用两种方法(图中分别为点和实线),二者在 10^3Hz 时重叠。所有曲线都比零偏压时的值稍有降低,然后在低频(低于 10^4Hz)时,当电压为 100—200V/cm 的范围内时,曲线又上升。在 10^2 和 10^3Hz 时,测得电容的最大值[明显在 $C(F=0)$之上],最后迅速降低为很大的负值,在 10^4Hz 时曲线也变为负值(Pike 提供,1982)

的现象在某些经过表征的双晶体中已有记载(Seager 和 Pike,1980;Pike 等,1983)。

为了弄清这个现象,必须首先知道如何测量电容。在样品上加一个谐波电压,测量所得到的谐波电流,当电压为方程式(14-9)所示条件时,电流一般有如下形式:

$$J = J_{dc} + J_i \sin\omega t + J_q \cos\omega t \tag{14-16}$$

• p. 750 •

式中,下标 i 和 q 指同相及正交电流。单位面积的电容定义为 $J_q/(\omega V_{ac})$,这时的 J_q 通常是 ω,V_{dc}和 T 的函数。参看图 14-15 将有助于了解

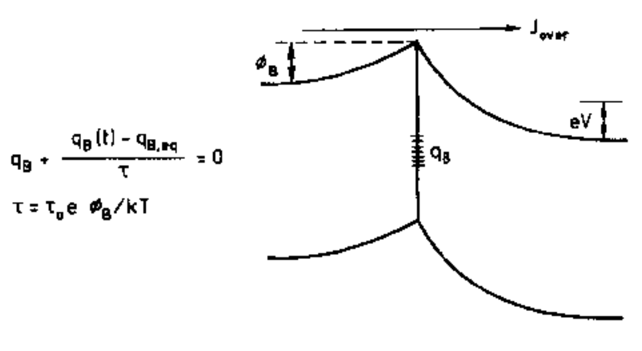


图 14-15　异常电容的示意图。异常电容完全是由于越过双晶体中的势垒的电流自调制引起的。在稳态条件下,该电流应是直流电流;但当 $V(t)$ 中包含有谐波变量时,Jover 也会有谐波变量的。晶界的俘获电荷服从有一个时间常数 τ 的速率方程。某一定值的 τ 使 q_B,ϕ_B 和 Jover 产生了与外加电压呈 90°相位差的谐波分量。后者,即 J_q[方程式(14-16)]将产生异常电容

俘获电荷的晶界对外加电压的响应。达到平衡时,电容的一个分量来自于耗尽层边界的位移电流。可以预料,正是这个分量代表了所储藏的电荷。当 V_{dc}增加时,耗尽层的组合厚度(d_l+d_r)变大(见图 14-7)。而这个分量,即 C_∞,稍有减小。这就是在图 14-14 中见到的低电压下的情况,异常的电容来自于越过晶界的实部电流 J_{over},的调制。由于存在着一个时间常数 τ 控制了晶粒内部和晶界之间的电荷交换,晶界电荷不能达到相应于外加电压瞬时值的平衡值,这就使 $\phi_B(t)$与 $V(t)$的相位稍有不同,而且因为 $J \propto \exp[-\phi_B(t)/(kT)]$,电流就有了一个异相(正交)分量。正是正交电流 J_q 这一部分产生了异常电容。仔细的计算(Seager 和 Pike,1980)表明,在势垒俘获电荷的过程中,只有当多数载流子占重要地位时,异常电容才总是使正常电容增大[$C_D>0$,参看方程式(14-11)]。然而,当少数载流子也起作用时,有可能使效应的符号反向($C_D<0$),并因此使表观电容变成负值(Pike,1982)。要注意到,这一异常分量的每一个符号都不是通常概念上的电容。它不是一种可逆的储能(如 C_∞),而更像一种越过势垒的焦耳热电流的自感应调制。

14.4　多晶粒效应

虽然实际的多晶粒陶瓷材料所具有的一些电气性能已被用来说明多晶半导体陶瓷中出现的各种现象,但至今这些解释都是就双晶体(只有单一晶界)而论的。这些解释确实能说明一些主要特征。然而,并非所有的晶界都是等同的,图 14-4 中可见到电性能差异的一些极端情况。晶界内电荷俘获态的密度的差异将导致势垒高度 ϕ_B 在整个陶瓷体中有一个分布,这意味着不同晶界的电导的温度关系也是不同的。因为流过多晶陶瓷的电流要穿过许多晶界,因此陶瓷体的宏观电导通常不像由方程式(14-14)所预示的 Arrhenius 性状。在某些情况下,穿过晶界的晶粒间的热离子发射可以在横向与沿着邻近晶界的电导呈并联连接,这也将产生非 Arrhenius 性状。

电容的频率关系是受到不同晶界所影响的另一特性。任何一个处于平衡状态的独立

晶界可以认为是对称的且无频率的影响。多晶粒陶瓷中不同晶界的聚集形成了一个导纳网络(见图 14-16)。在这一网络中,宏观电导和电容实际上是受频率影响的(Pike,1982)。

• p. 751 •

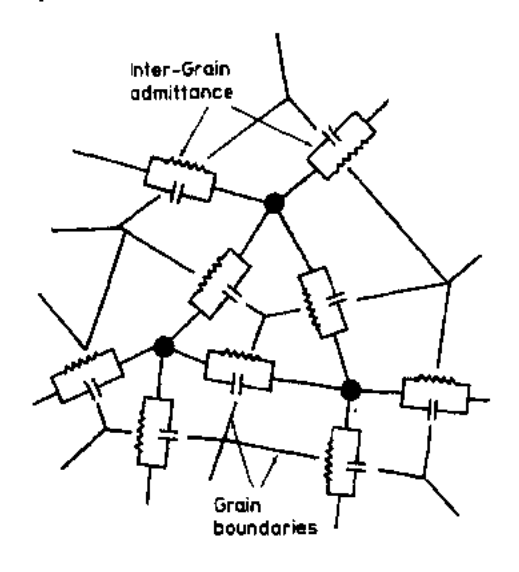


图 14-16　在多晶粒陶瓷中所形成的导纳网络的示意图。每个晶界由于其静电势垒而有一个净的导纳。由于势垒高度的微小差别能使晶粒间电导有较大的差异,因此网络是导纳的非均匀的聚集,这种不均匀性引起了宏观网络的电容量的色散(由 Pike 提供,1982)

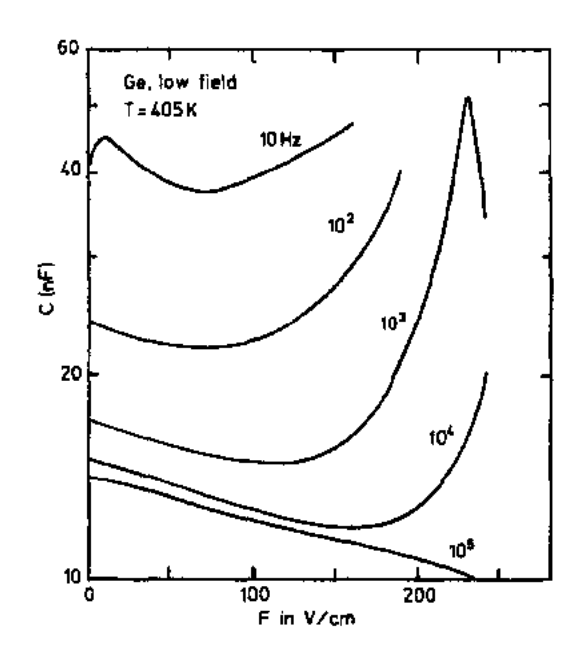


图 14-17　ZnO 压敏电阻的电容色散("Ge,low field"表明"通用电器公司,V22ZA3 型号低压压敏电阻")。这是测得的 ZnO 压敏电阻商品在几个频率时的电容随电压的变化,温度为 405K,在零偏压时(此时单独晶界被认为是没有色散的)在 10 与 10^5Hz 的频率之间电容的差达到了 3 倍。在另外一些电压时,仍有色散,但在 14.3.3.2 节中讨论的其它因素也起了作用(由 Pike 提供,1982)

因此,通常可见到陶瓷的体介电系数存在零偏压色散(Smith 等,1989)。例如,商品 ZnO 压敏电阻的零偏压及一定偏压下的色散现象示于图 14-17 中。因为晶界势垒高度的微小差别对晶界电容几乎没有影响,但对晶界电导却有指数式的作用。正因为如此,后者被认为对色散起主要的作用。如果势垒高度的变化只是由于图 14-4 中所示的晶体取向不匹配所产生,那么色散将会是很显著的。然而,在陶瓷中晶界的杂质通常对电荷的俘获起主导作用,且这些杂质的分布又几乎是均匀的。因此,相比于纯的多晶硅或者钾化镓来说,其势垒的变化则是比较小的。

14.5　晶粒间的第二相

有一些多晶半导体陶瓷,其中位于晶界的晶粒间第二相对它们的电性能来说是关键因素。在这中间,最具有实用意义的是陶瓷电容器,它把第二相作为主要的介质层而非只是晶界势垒。这方面的例子之一是 $SrTiO_3$,它先被烧结为一个致密体,然后用 Bi_2O_3 和 PbO 埋起来再进行热处理,Bi 和 Pb 沿晶界迅速扩散,并成为一个第二相的氧化物(Wer-

• p. 752 •

nicke，1981；Burn 和 Neirman，1982）。图14-5是这类材料的微观结构的一个例子。采用类似于 14.3.3.1 节中的有效介电系数增加的分析方法，就能很清楚地看到 10—50nm 厚的均匀的第二相是如何产生了有实际用途的性能的。在晶界生成这种第二相的另一个理由是：可以产生一个载流子的阻档层，以使所得到的电介质材料具有较低的介质损耗因子，并能用于高电压下而不会像压敏电阻那样会“开通”。

14.6 结　语

多晶半导体陶瓷的电性能常常由在晶界周围形成的静电势垒所支配。这些势垒是因晶界处的电荷俘获而形成。这些电荷的俘获一般是由在工艺过程中故意添加的化合物杂质或结构中的缺陷所引起或得到增强，其目的是开发晶界的高势垒所产生的一些性能以获得实际用途。在某些陶瓷中，例如 ZnO，其势垒起了开关的作用，在某一特定的电场下开通。在以 $BaTiO_3$ 为基的铁电陶瓷中，介电系数随温度的强烈变化将使电导产生数量级的变化，而可作为传感器和限流器。势垒也使有效介电系数显著增大，而且可用到陶瓷电容器的制造中。作为这些势垒存在的一个直接的结果，即介电系数的电压关系中的异常增加以及有时会出现负值，这一现象虽尚不能有实际用途，但却是非常独特的。

14.7 参考文献

Andrich, E. (1969), *Philips Tech. Rev. 30*, 170–177.

Bernasconi, J., Klein, H. P., Knecht, B., Strässler, S. (1976), *J. Elect. Mat. 5*, 473–495.

Blatter, G., Greuter, F. (1986), *Phys. Rev. B 33*, 3952–3966.

Burn, I., Neirman, S. (1982), *J. Mater. Sci. 17*, 3510–3520.

Fichou, D., Pouhquen, J., Kossanyi, J., Jakani, M., Campet, G., Claverie, J. (1985), *J. Electroanal. Chem. 188*, 167–187.

Franken, P. E. C., Viegers, M. P. A. (1981), *J. Mat. Sci. 16*, 2003–2004.

Fujimoto, M. E., Chiang, Y.-M., Roshko, A., Kingery, W. D. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68*, C-300–C-303.

Gaucher, P., Perrier, R. L., Ganne, J. P. (1988), *Adv. Ceramic Mat. 3*, 273–277.

Goodman, G. (1986), *Ceramic Materials for Electronics:* Buchanan, R. C. (Ed.). New York: Marcel Dekker, Chap. 2.

Greuter, F., Blatter, G., Rossinelli, M., Schmückle, F. (1986), *Defects in Semiconductors, Mat. Sci. For.*, Vol. 10–12: v. Bardeleben, H. J. (Ed.). Switzerland: Trans. Tech., pp. 235–240.

Gupta, T. K., Straub, W. D., Ramanachalam, M. S., Schaffer, J. P., Rohatgi, A. (1989), *J. Appl. Phys. 66*, 6132–6137.

Hausmann, A. (1969), *Phys. Stat. Sol. 31*, K131–133.

Heywang, W. (1971), *J. Mat. Sci. 6*, 1214–1224.

Hill, D. C., Tuller, H. L. (1986), *Ceramic Materials for Electronics:* Buchanan, R. C. (Ed.). Marcel Dekker, Chap. 5.

Ihrig, H., Puschert, W. (1977), *J. Appl. Phys. 48*, 3081–3088.

Johnson, N. M., Biegelsen, D. K., Moyer, M. D. (1983), *Appl. Phys. Lett. 40*, 882–887.

Logothetis, E. M., Hetrick, R. E. (1979), *Sol. St. Comm. 31*, 167–171.

Mader, G., Meixner, H., Kleinschmidt, P. (1984), *J. Appl. Phys. 56*, 2832–2836.

Mahan, G. D., Levinson, L. M., Philipp, H. R. (1979), *J. Appl. Phys. 50*, 2799–2812.

Pike, G. E. (1982), *Grain Boundaries in Semiconductors*, Vol. 5. Boston: Mat. Res. Soc., *Proc.*, pp. 369–379.

Pike, G. E. (1984), *Phys. Rev. B 30*, 795–802.

Pike, G. E., Seager, C. H. (1979), *J. Appl. Phys. 50*, 3414–3422.

Pike G. E., Gourley, P. L., Kurtz, S. R. (1983), *Appl. Phys. Lett. 43*, 939–941.

Pike, G. E., Kurtz, S. R., Gourley, P. L., Philipp, H. R., Levinson, L. M. (1985), *J. Appl. Phys. 57*, 5512–5518.

Redfield, D. (1981), *Appl. Phys. Lett. 38*, 174–176.

Rossinelli, M., Greuter, F., Schmückle, F. (1989), in: *Electroceramics, Proc. No. 41*. London: British Ceramic Soc., pp. 177–188.

Salerno, J. P., Fan, J. C. C., McClelland, R. W., Vohl, P., Mavroides, J. G., Bozler, C. O. (1984), *Electronic Properties of Grain Boundaries in GaAs: A Study of Oriented Bicrystals Prepared by Epitaxial Lateral Overgrowth*. Lexington (MA): Lincoln Laboratory, MIT (Tech. Rpt. 669).

Seager, C. H., Ginley, D. S. (1979), *Appl. Phys. Lett. 34*, 337–340.

Seager, C. H., Ginley, D. S. (1981), *J. Appl. Phys. 52*, 1050–1055.

Seager, C. H., Pike, G. E. (1979), *Appl. Phys. Lett. 35*, 709–711.

Seager, C. H., Pike, G. E. (1980), *Appl. Phys. Lett. 37*, 747–749.

Seager, C. H., Pike, G. E., Ginley, D. S. (1979), *Phys. Rev. Lett. 43*, 532–535.

Seager, C. H., Sharp, D. J., Panitz, J. K. G., Hanoka, J. I. (1982), *J. de Physique C1 43*, 103–116.

Smith, A., Baumard, J.-F., Abélard, P., Denanot, M.-F. (1989), *J. Appl. Phys. 65*, 5119–5125.

Stratton, R. (1956), *Proc. Phys. Soc. London B69*, 513–552.

Stucki, F., Greuter, F. (1990), *Appl. Phys. Lett. 57*, 446–449.

Sze, S. M. (1969), *Physics of Semiconductor Devices*. New York: Wiley-Intersci., p. 379.

Wernicke, R. (1981), *Adv. Ceram. 1*, 261–271.

Yan, M. F., Rhodes, W. W. (1982), *Appl. Phys. Lett. 40*, 536–537.

一般阅读资料

Ceramic Materials for Electronics: Buchanan, R. C. (Ed.) (1986). New York: Marcel Dekker.

Electronic Ceramics: Properties, Devices and Applications: Levinson, L. M. (Ed.) (1988). New York: Marcel Dekker.

Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics, in: *Advances in Ceramics*, Vol. 1: Levinson, L. M. (Ed.) (1981). Columbus (OH): Am. Ceram. Soc.

Greuter, F., Blatter, G. (1990), *Electrical Properties of Grain Boundaries in Polycrystalline Compound Semiconductors*, in: *Semicond. Sci. Tech. 5*, 111–137.

Grovenor, C. R. M. (1985), *Grain Boundaries in Semiconductors*, in: *J. Phys. C 18*, 4079–4119.

Hench, L. L., West, J. K. (1990), *Principles of Electronic Ceramics*. New York: Wiley and Sons.

Rhoderick, E. H. (1980), *Metal-Semiconducting Contacts*. Oxford: Clarendon Press.

15 氧化物超导体

David R. Clarke

Materials Department, University of California, Santa Barbara, CA, U. S. A.

Manfred Daumling

Physics Department, University of Geneva, Geneva, Switzerland

(田顺宝译　赵梅瑜校)

目录

符号与缩语表

C	弹性常量
D	扩散系数
E	弹性模量
H	磁场
H_c	(热力学)临界场
H_{c1}, H_{c2}	下临界场,上临界场
H_{irr}	不可逆场
I	电流
I_c	临界电流
j_{cd}	去偶电流密度
j_{ct}	(薄膜)电流密度
J_c	临界电流密度
K	玻尔兹曼常量
K_f	薄膜的抗裂强度
l_c	临界晶粒尺寸
n	单胞内邻近 Cu—O 面数

Q	射频品质因数
R	电阻
t	薄膜厚度
t_{crit}	临界薄膜厚度
T	温度
T_c	超导转变温度(临界温度)
V	电位
α	热膨胀系数
δ	氧缺陷(化学计量)
Θ	倾斜角(磁场和 c 轴间角度)
π	金兹堡-朗道参数
λ	磁穿透深度;微裂纹距离
ζ	有效(超导)相干长度
σ	膜应力
ρ	电阻率
ϕ	热力学(扩散)因数
A	安培
BCS	Bardeen-Cooper-Schrieffer(超导理论)
BSCCO	$Bi_2Sr_2CaCuO_{2+\delta}$
DC	直流
GB	晶界
MBE	分子束外延
Pa	帕
PBCO	$PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
RF	射频
RSJ	电阻并联连接
SEM	扫描电子显微镜
SNS	超导体-正常态-超导体模型
SQUID	超导量子干涉器件
STEM	扫描透射电子显微镜
STM	扫描隧道显微镜
T	特[斯拉]
TEM	透射电子显微镜
YBCO	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
YSZ	氧化钇稳定的氧化锆(衬底)

• p. 759 •

15.1 引　　言

1986 年 Bednorz 和 Müller 在比以往认为可能出现超导性高得多的温度、在氧化物中而不是在金属中发现了超导性，从此开辟了材料历史新纪元。自最初文章(Bednorz 和 Müller,1986)公布后的近 5 年中已完成了大量工作：发现了几种新的超导化合物；测定了它们的晶体结构；单晶生长、薄膜、陶瓷体材和线材工艺取得进展；测定了许多超导性质，并向超导电子学和磁体应用跨出了第一步。尽管作了大量深入细致的工作，离制成成熟氧化物超导体仍很遥远，许多关键问题还未解决。因此，本章目的限于及时评述该领域所得结果，但希望足够详细以使读者能对这些吸引人的新材料的结构和性质获得正确评价。考虑到至今大量研究工作在于钇钡铜酸盐超导体的性质，所以描述超导性质各节也着重在这些材料。因为现在文献很多(估计至今已超过 12000 篇文章)，同时又有许多进展，所以不引用较多文章让读者参考。不断增长的文献的无价清单是 High-T_c Update，由 Ames Laboratory，Iowa State University 用文章和电子邮件方式双月公布，后者从 FEINBERG @ALISUVAX. BITNET 联机可用。

本章首先叙述这里称作为铜酸盐超导体的氧化铜基高温超导氧化物，在 Bednorz 和 Müller 之前已发现了少数氧化物超导体。在每种情况下，仅经合适热处理后在低温观察到超导性。钛酸锶是所发现的第一个超导氧化物，它经还原后超导转变温度 $T_c=0.7$K (Schooley 等，1964)。同年报道 TiO 和 NbO 的超导性(Hulm 等，1965)。在其后几年中发现超导出现在许多钨青铜(Sweedler 等，1965；Sleight 等，1969)和钛酸锂中(Johnston 等，1973)。1975 年，Sleight 和他的同事们报道化合物 $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ 具有超导性，转变温度取决于铋含量(Sleight 等，1975)。在 $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ 系统和在许多金属超导体中发现的一个特征，是超导性出现在金属和半导行为的分界线上。后来表明在许多铜酸盐超导体中有类似的性状(Bednorz 和 Müller，1986；Sleight，1988)。

15.2 晶体结构

• p. 760 •

虽然还不知道铜酸盐超导体中超导性的机理，但日益明确的是，它们都有共同的结构特征，即被各种其它氧化物面和稀土阳离子分隔的铜-氧面(Cu－O)层。正如以下几节要讨论的，这些不同的结构可以用晶胞内邻近 Cu－O 面的数目来加以区分，而且可用 n 这个数作为结构的速记标志(表 15-1)。Cu－O 面中每个 Cu 离子周围是四个氧离子，它们以正方形面排列。这种结构中铜－氧离子的正方形面构型并不是新的，在铜酸盐超导体发现之前出于本身原因已被研究过(Müller-Buschbaum，1977)。所有结构中各 Cu－O 面的间距，当它们彼此邻近时近于常数，约为 0.32nm，而与下组邻近 Cu－O 面之间的距离要大得多，并取决于结构中离子的性质，也取决于它特殊的晶体结构。能用缺陷钙钛矿和岩盐块堆积给出另一种结构描述。部分基于最早发现的铜酸盐即 $La_{2-y}Sr_yCuO_4$ 和 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的这种描述是和熟知的 K_2NiF_4 结构有关的，认为结构的层状性不太重要，而

是强调和其它较普通氧化物结构的相似性。

表 15-1　各种铜酸盐超导体和氧化铋超导体所用的速记标志

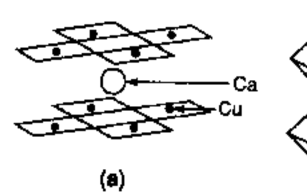
同系的分子式	T_c(K)	CuO 层数 (n)	通用标志	
$(La_{2-x}Sr_x)CuO_4$	38	1	La(n=1)	214
$(La_{2-x}Sr_x)CaCu_2O_6$	60	2	La(n=2)	—
$Tl_2Ba_2Cu_2O_6$	0-80	1	2-Tl(n=1)	Tl2201
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$	108	2	2-Tl(n=2)	T2212
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	125	3	2-T(n=3)	T2223
$Bi_2Sr_2CuO_6$	0-20	1	2-Bi(n=1)	Bi2201
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	85	2	2-Bi(n=2)	Bi2212
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110	3	2-Bi(n=3)	Bi2223
$(Nd_{2-x}Ce_x)CuO_4$	30	1	Nd(n=1)	T′
$YBa_2Cu_3O_7$	92	2	Y123	YBCO
$YBa_2Cu_4O_8$	80	2	Y124	—
$Y_2Ba_4Cu_7O_{14}$	40	2	Y247	—
$TlBa_2CuO_5$	0-50	1	1-Tl(n=1)	Tl1201
$TlBa_2CaCu_2O_7$	80	2	1-Tl(n=2)	Tl1212
$TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$	110	3	1-Tl(n=3)	Tl1223
$TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11}$	122	4	1-Tl(n=4)	Tl1234
$CaCuO_2$	-	1	$n=\infty$	—
(Nd,Ce,Sr)CuO_4	30	1	—	T*
$(Ba_{0.6}K_{0.4})BiO_3$	30	—	—	BKBO

• p. 761 •

所有铜酸盐超导体结构的一个重要特色是：在 Cu—O 面中 Cu 和 O 离子间近似不变的距离和垂直于 Cu—O 面时它们大得多的距离。面内 Cu—O 距离相对较短暗示在 Cu 和 O 原子的正方形面构型中键是共价性，而较大的垂直距离相应于弱得多的键。

Cu—O 面使晶体结构具有各向异性，并用结构的 ab 面来表示，c 轴与之垂直。这种结构各向异性表现为相应的铜酸盐性质(物理性质和电性质)的各向异性。例如，铜酸铋易劈裂。在书写本文的同时，已广为相信超导态和正常态电迁移优先出现在 Cu—O 面中。中间面和链的作用仍相当不明确，但相信它们起载流子储藏器的作用。

鉴于氧化物显示超导性，而且在正常态有明显的电导率，所以描述它们结构和键的恰如其份模型相当不明确。尽管如此，氧化物超导体的许多结构方面，例如特定离子取代的可能性，可以在基于离子尺寸和配位数概念的结晶化学常用规则基础上进行理解。在试图描述电子和离子键时出现困难，而且掺杂异价离子(即和晶体结构中取代离子不同价)的



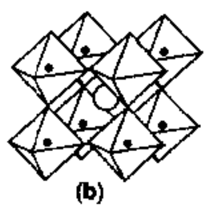


图 15-1 (a)铜酸盐超导体基础"无限层"化合物 $Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$ 的晶体结构；(b)铋基氧化物超导体基础、钙钛矿原型 $BaBiO_3$ 的晶体结构。在两种结构中，氧离子位于直线交点。无限层材料由碱土阳离子分隔的正方形面构型的 Cu—O 单元薄片所组成。Bi 阳离子在其中心的 Ba—O 八面体共角形成立方钙钛矿。仅在适当掺杂后两种结构才具有超导性(详细请看文内)

方式影响总的电子结构。为此离子电荷取名义值而不是有效值。

后面几节描述已发现具有超导性的主要氧化物族(本卷第 1 章更多描述氧化物超导体的晶体结构)。每种情况介绍名义分子式。

15.2.1 铜酸钙($CaCuO_2$)

如果铜酸钙存在的话，它应代表最简单的超导铜氧化物，是由 Cu—O 面无限重复而组成，而每层 Cu—O 面又被碱土(例 Ca^{2+})离子面所隔开(图 15-1)。这种 $n=\infty$ 的结构也能由 Sr^{2+} 离子取代某些 Ca^{2+} 离子而生成。第一次合成时，这种 $Ca_{0.86}Sr_{0.14}CuO_2$ 材料是绝缘的(Siegris 等，1988)，但最近工作表明它在高压制备时是超导的。同结构母体化合物 $SrCuO_2$ 同样是绝缘的，而由 Nd^{3+} 取代 Sr^{2+} 成功掺杂至 $T_c=40K$ 时显示超导性(Smith 等，1991)。有趣的是，和 Sr^{2+} 掺杂的 $CaCuO_2$ 是空穴导体相反，这个化合物是电子导体。

· p. 762 ·

15.2.2 镧锶铜酸盐($La_{2-x}Sr_xCuO_4$)

这族化合物是以体心四方 K_2NiF_4 结构为基的，含有处于镜面的简单 Cu—O 面，这些 Cu—O 面又被交错配置的(按 1/2、1/2，0)La—O 面隔开[图 15-2(a)]。绝缘的原型 $LaCuO_4$ 结构，在 Sr^{2+} 取代 La^{3+} 掺杂时能成金属性，而在 $x>0.05$ 时成为超导性，其最高

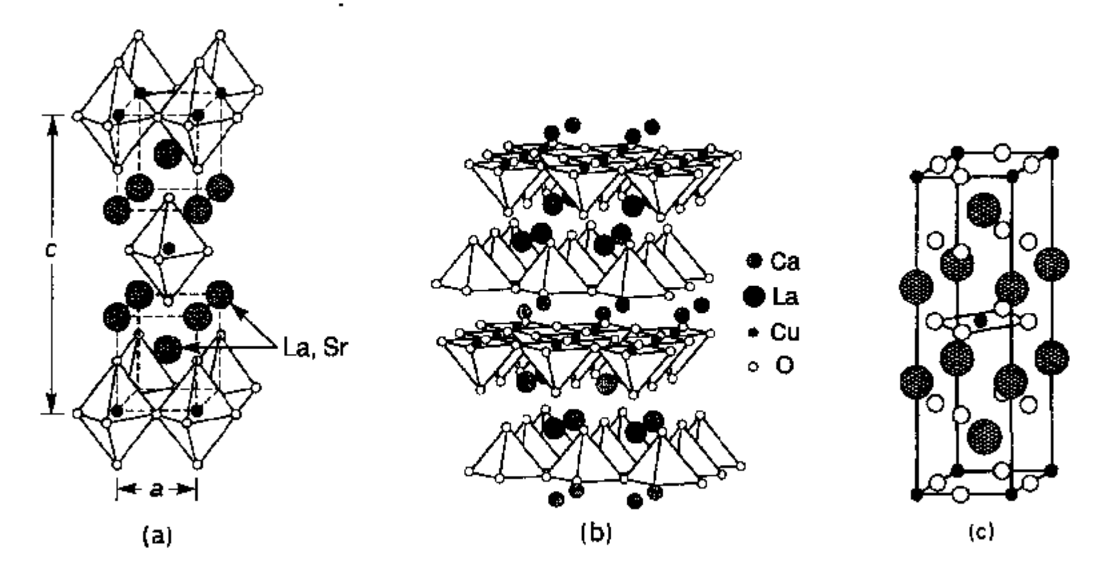


图 15-2 (a)一层化合物 $La_{1-x}Sr_xCuO_4$；(b)二层化合物 $La_2CaCu_2O_6$，和(c)$Nd_{2-y}Ce_yCuO_4$ 的晶体结构

转变温度～38K Bednorz 和 Müller(1986)发现第一个铜氧化物超导体 $La_{2-y}Ba_yCuO_4$ 是用 Ba^{2+} 而不是用 Sr^{2+} 取代一些 La^{3+} 离子)。霍尔(Hall)测量表明,以二价离子取代则如所期望的那样,载流子是空穴。已有报道,由于这些空穴掺杂的作用,使材料性状变化的内容变得十分丰富:从反铁磁绝缘性变为超导性和半导性(Fick 等,1989)。

近来已报道引入第二个 Cu—O 层和添加 Ca—O 面来稳定所形成的二层化合物 $La_2CaCu_2O_6$ 具有超导性,其转变温度为～60K(Cava 等,1990)。如其它许多铜酸盐超导体那样,虽已合成化合物,但只有合适的掺杂才有超导性。二层镧化合物用高压氧退火达到超导态。也已合成三层镧化合物 $La_2Ca_2Cu_3O_8$,但还未发现使它超导的合适掺杂。镧铜酸盐一个有趣的特性是它们分别与一、二和三层 Ruddleston-Popper 相 Sr_2TiO_4、$Sr_3Ti_2O_7$ 和 $Sr_4Ti_3O_{10}$ 同结构。后三者至今仅被做成绝缘化合物。

• p. 763 •

$La_{2-y}Sr_yCuO_4$ 为基的结构中有两种可区分的氧位置。一些氧离子在正方形 Cu—O 面中,而另一些称为顶端氧离子的氧直接在 Cu—O 面上下,面内外 Cu—O 距离的差别暗示氧离子围绕 Cu 离子形成畸变的八面体排列,如图 15-2(a)所示的围绕每个 Cu 位置所画的八面体那样。如图 15-2(b)所示,在 Cu—O 面被 Ca 离子隔开的二层结构中有类似现象,距离表明氧离子围绕 Cu 离子是角锥排列。这些多面体对形象地表示结构有用,但可能错导,因为在面内外的键性质可能是很不相同的。

15.2.3 铊钡钙铜酸盐($Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$)

• p. 764 •

每个含有双 Tl—O 层的这些化合物(图 15-3)是体心立方结构,并与镧化合物有惊人的结构相似性。在这些化合物中,每个单胞含有两个分子式单位。至今已发现依次具有较高转变温度(见表 15-1)的一、二和三层化合物。在一层化合物中,Cu—O 面被含有一个 Ba—O 面、二个 Tl—O 面然后一个更远的 Ba—O 面的叠加所分隔。Ba—O 和 Tl—O 面用(1/2,1/2)面内矢量移动,这样,Cu—0 面是结构的镜面。在 $n=2$ 和 $n=3$ 结构中,仍然是和一层结构中相同的四个被移动的 Ba—O 和 Tl—O 面,而一个 Ca 离子插入 Cu—O 面间,如图 15-3(a)和(b)所示。

在这些结构中,除了氧在正方形面的 Cu—O 排列外,还存在另外两种类型氧位置。属于 Ba—O 面的顶端氧并与面中四个 Ba,Cu—O 面中一个 Cu 和邻近 Tl—O 面中的一个 Tl 成键。在 Tl—O 面本身发现第三种类型氧位置,它有近似八面体配位和五个 Tl 离子(四个在面内)及邻近 Ba—O 面中一个 Ba 离子键合。

两层铊化合物虽然不像铋类化合物(见下面)那样进行广泛的研究,但它存在于 Ca^{2+} 和 Tl^{3+} 能彼此取代的固溶区(Morosin 等,1988;Morosin 等,1990;Cheetham 等,1989)。同样相信 Pb^{2+} 也能取代 Ba^{2+}。如可期望的那样,这些离子取代引起晶格参数变化。可是,它们也能使超导转变增宽,大概是组成不均匀的缘故。

15.2.4 铋锶钙铜酸盐($Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$)

这些化合物看来和二层铊钡钙铜酸盐同结构,而铊被铋取代和钡被锶取代。可是现在许多研究认为,组成相应于通式 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$ 的化合物实际上不存在,而是更确切

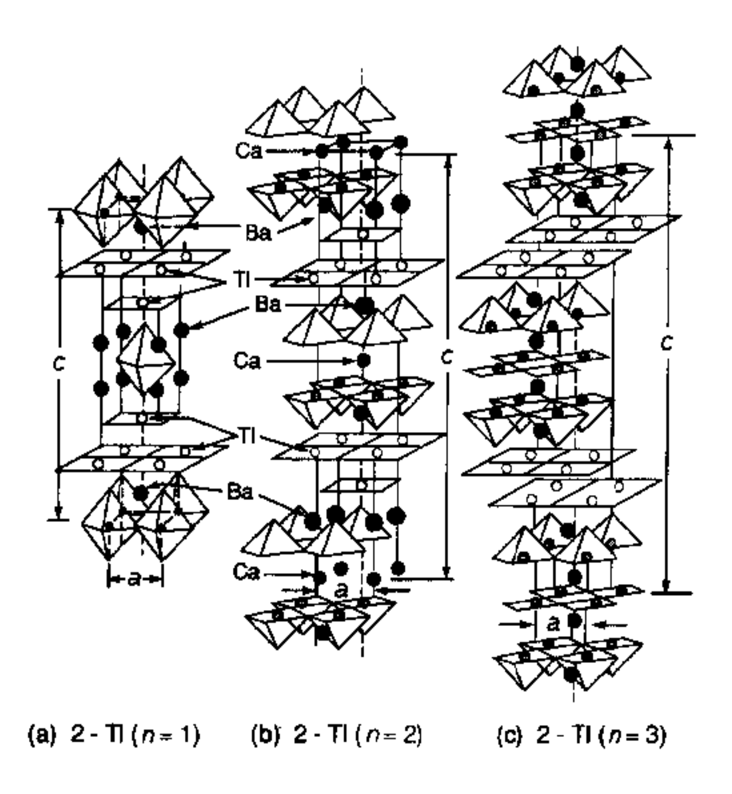


图 15-3　二层化合物 $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$的晶体结构，
其中(a)，(b)和(c)分别是 $n=1$，$n=2$ 和 $n=3$ 结构

地形成带明显阳离子缺位的化合物(例如，Chippindale 等，1988；Saggio 等，1989；Ikeda 等，1989)。一层化合物和理想化学计量比较是 Sr-不足，并也可能含有 Ca 取代。事实上和两层铊铜酸盐的情况一样，铋类似物呈现广泛的取代固溶体。Golden 等(1991a，b)测定了一层和二层铋化合物中固溶区的宽度，其结果示于图 15-10 和 15-11(见 15.3.2 节)。从这些数据可见，相对于正常组成，二层相缺少 Sr＋Ca，但含有过剩的 Bi。这表示结构中 Sr 和 Ca 位置间发生广泛交换。由于过剩 Bi 仅部分补偿总 Sr＋Ca 含量的不足，也暗示在 Sr 位置有阳离子缺位。这也和 Sr 位置不足对控制 Cu－O 面空穴浓度可能很重要的建议相一致(Sleight，1988；Cheetham 等，1988)。在 Pb 掺杂三层化合物中，分析电子显微镜表明是缺 Ca 相而不是缺 Sr 相(Cheetham 等，1989)。虽然有正常态电阻率和超导转变温度依赖于固溶相区内组成的证据，但要得出可用的相互关系则数据不足。但是，超导转变随着退火明显增加的倾向暗示均化的重要性，如在铊化合物中看到的那样。

• p. 765 •

二层铋化合物的一个特色是它们在 Bi－O 面能显示不相称的调整(Shaw 等，1988)。有趣的是，调整并不总是存在的，并也能随晶体中位置的不同而改变。而且，它们在不同晶向可能是不同的。这些调整的原因实在不知，但已归于氧填隙的存在(Zanderbergen 等，1988)。透射电子显微镜(TEM)研究也已报道在某些二层铊铜酸盐中相似的调整(Van Tendeloo 等，1989)。

二层铋结构另外一个特色是邻近 Bi－O 层(即 0.32nm)比二层铊结构中相应的邻近 Tl－O 层(即 0.20nm)相距更远。这种现象和 Bi^{3+}的孤对电子产生的直接后果是铋结构有明显的云母状解理，也认为这使垂直于层方向从一层到另一层必须以“Josephson 通道”超

流输运。较大内部距离使面间距较大和断裂能较低。层状铜酸铋确易劈裂。已证明这种特性在清洁表面上快速表面分析实验中有用，但在做高强度电接触时形成问题。

15.2.5 铊钡钙铜酸盐($TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{3+2n}$)

• p. 766 •

一层铊化合物在结构上不同于上面讨论的二层铊(铋)化合物。除了每单胞仅有一个Tl—O层外，单胞是原始四方并仅含一个分子式单位。为了和二层化合物作结构上的比较，图15-4表示n递增的单胞。已报道所有具有一、二、三和四个Cu—O层的结构都有超导性。每种情况中n个直接邻近的Cu—O面被一个Ba—O面、一个Tl—O面然后另一个Ba—O面所分开。像二层铊化合物那样，当单胞中有两个或更多Cu—O面时它们被一个钙离子面所分开。相似地，结构中有同样的三种类型氧位置。虽然希望存在铋的类结构化合物，但至今尚未合成。

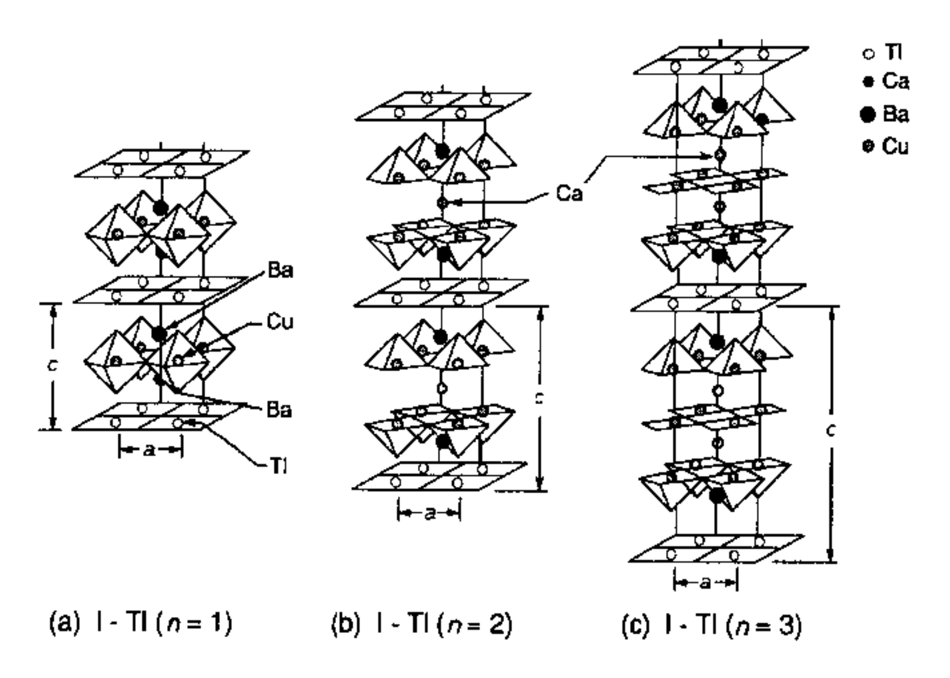
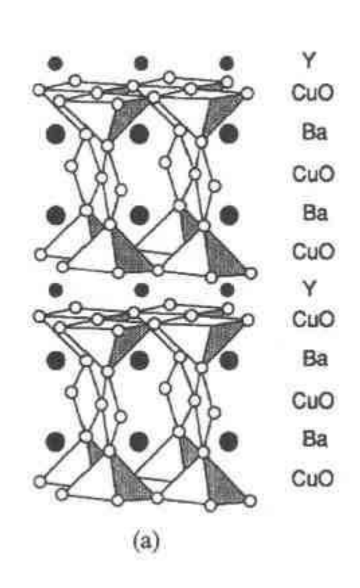


图15-4 同系列$TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{3+2n}$($n$=1—3)、一层的晶体结构

15.2.6 钇钡铜酸盐($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$)

钇钡铜酸盐的结构确较复杂，因为和前面讨论的结构不同，它含有两种可区分的四配位铜位置，并能呈现宽的氧含量区，从$YBa_2Cu_3O_6$到$YBa_2Cu_3O_7$。然而完全氧化的化合物$YBa_2Cu_3O_7$能看作结构上相似于一层铊、二个Cu—O面的化合物。Ca和Tl离子分别被Y和Cu取代，而且在Tl—O层中的O离子位移使它垂直地位于其它Cu离子之上就产生$YBa_2Cu_3O_7$结构。这种排列得到一个正交单胞(图15-5)。呈正方形面排列的两个Cu—O层被一层Y离子分隔，其方式相同于在一个铊、二个Cu—O层的化合物中被一层Ca离子分隔那样。第二种类型铜位置也是氧四配位，但能想象为属于沿单胞b轴的链。Cu—O距离在面和链构造中是小的，意味着在链中以及Cu—O面中是共价键。应注意到在Cu—O面中垂直于链方向的Cu—O距离约为0.184nm，事实上甚至小于沿链方向的距离，即～



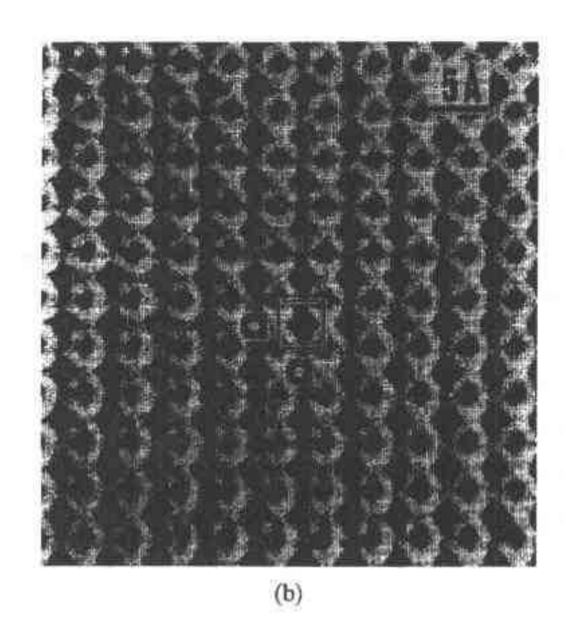


图 15-5 (a)钇钡铜酸盐晶体结构示意图。(b)高分辨电子显微照片中沿[001]方向视图的钇钡铜酸盐晶体结构。用边为 a 的正方形表示单胞。中心黑点表示 Ba 和 Y 原子柱位置，正方形角上黑点表示 Cu－O 单元的正方形面中的 Cu 原子(显微照片获 S. Horiuchi 准许)

0.194nm。

• p. 767 •

完全缺氧的化合物 $YBa_2Cu_3O_6$，每单胞含有较少氧原子。它的结构和 $YBa_2Cu_3O_7$ 相同，但从沿 b 方向的 Cu－O 链中移去氧，所以得到四方单胞。尽管在结构中存在两个正方形 Cu－O 面，但这化合物不具超导性。

后面将讨论，超导转变温度依赖于钇钡铜酸盐中氧的化学计量，并随氧含量减少平稳降低，直到近似于 $YBa_2Cu_3O_{6.5}$的组成达到金属-绝缘体转变。当氧自化合物中取出时，它是从链位置上移去，从而产生氧缺位，使结构介于 $YBa_2Cu_3O_7$ 和 $YBa_2Cu_3O_6$ 之间。链位置上的缺位，依赖于氧含量减少情况，能形成或是混乱、或是位置变化、或是长程有序的缺位结构。已发现有序程度会影响可达到的超导转变温度(见 15.4.4.1 节)，而电子衍射研究(Beyers 等，1989)能揭示材料的有序程度。

虽然有相当多关于阴离子可能取代氧的猜测，包括氟和氮取代导致转变温度戏剧性增加的某些报道，但它们未被证实。尽管如此，T_c 可以随氟化稍为增加(Cirillo 等，1988)。相反，已完全证实了阳离子取代(Beyers 和 Shaw，1989)。除镨以外的所有稀土离子都能完全取代 Y 离子，并且生成的化合物都有超导性。镨能完全取代结构中的 Y，但生成的化合物不具超导性。而该离子部分取代可能不破坏超导性。某些 Cu 离子也能被其它相近尺寸的过渡离子取代，例如 Fe、Zn 和 Co，直至它们的溶解极限。很多文献表明 Fe 能取代 Cu－O 链中的 Cu，但不取代 Cu－O 面内的 Cu，而 Zn 能在两个位置部分取代 Cu。在每种情况下，过渡元素掺杂引起超导转变温度降低，当取代在面位置时特别有效。但是某些掺杂剂，例如 Fe 和 Co 减小 a 和 b 晶格常数之差，因而减小弹性畸变。

另外两个超导化合物 $YBa_2Cu_4O_8$ 和 $YBa_4Cu_7O_{14}$ 在结构上接近钇钡铜酸盐。两者含有

被Y离子片分隔的双倍Cu—O面，并也含有Cu—O链结构。主要差别是$YBa_2Cu_4O_8$沿b轴有双套共边Cu—O链，而在$YBa_4Cu_7O_{14}$中链(在C方向)在单边共有和双边共有间交替着。在所有其它方面三种结构都相似：原子间距离几乎相同，a和b晶格参数也一样。因为两者单胞中含有附加的铜和氧，所以较高的氧分压有利于它们的稳定性。$YBa_2Cu_4O_8$化合物的有限掺杂研究表明，例如，Y^{3+}能被Ca^{2+}部分取代，使超导转变温度从～80K增加到～90K。

• p. 768 •

15.2.7　钕铈铜酸盐($Nd_{2-y}Ce_yCuO_4$)

如镧铜氧化物结构形成一族取代式超导化合物的基础那样，钕铜氧化物也用相同方式这样做。它有体心四方结构，有时称作接近于$LaCuO_4$晶体结构的T'结构(见图15-2c)。两者有垂直于C轴的单个Cu—O面，Nd^{3+}或La^{3+}离子片在每一边，并且离子直接位于Cu离子上下。两种结构的差别在于在铜酸钕中附加氧离子直接在正方形Cu—O面中氧离子的上下，而在铜酸镧中它们是在Cu—O面中Cu离子之上，形成围绕Cu离子畸变的氧八面体排列。Ce^{4+}对Nd^{3+}的取代产生分子式单位$Nd_{2-y}Ce_yCuO_4$，该取代导致电子掺杂，并使化合物从绝缘性变为超导性。观察到的超导固溶区仍然相当不确定(由于存在组成不均匀性)，但有趣地注意到化合物可能是电子掺杂，而铜酸镧只能是空穴掺杂。

在T'结构中，Nd位置上的共掺杂生成称为T^*结构的相关晶体结构。在钇钡铜酸盐的高氧压相中，$YBa_4Cu_7O_{14}$相是$YBa_2Cu_3O_7$和$YBa_2Cu_4O_8$之间的中间相，十分相似的是，T^*结构是T和T'相之间的中间相。可以认为其单胞是一个一半T结构和一半T'结构的复合物。发现这种结构是在$(La,Nd,Ce,Sr)_2CuO_4$型固溶区。如同其它超导铜酸盐的情况一样，转变温度依赖于精确组成。

15.2.8　钡铋铅氧化物($BaPb_{1-x}Bi_xO_3$)

钡铅铋氧化物是立方ABO_3钙钛矿型结构(图15-1b)，其中钡离子占据“A”位置而铅离子部分取代在“B”位置上的铋离子。最大超导转变温度(即～13K)出现在$x=0.25$的组成处，而且化合物可能具有金属、半导或超导性，这取决于铅的浓度。尽管在这个化合物发现后不久已尝试用碱离子对“A”位置进行掺杂，而继续用掺杂改变铜酸盐超导转变温度的兴趣成为再研究$BaPb_{1-x}Bi_xO_3$化合物掺杂行为的动力。用碱金属在“A”位置作取代掺杂能使$BaBiO_3$从绝缘体变为金属超导体，组成$K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_3$有最大转变温度～30K(Cava等，1988)。结构仍是立方的，但类似于Pb^{2+}掺杂的$BaBiO_3$稍有畸变，并能显示相应的调整(Verwerft等，1991)。尽管立方化合物$K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_3$有比铜酸盐超导体低得多的转变温度，但似乎避免了各向异性的困难。另外，在常规的Bardeen-Cooper-Schrieffer(BCS)超导理论的基础上能适当解释隧道数据的所有特性(Huang等，1990)。

• p. 769 •

15.3　相平衡和稳定性

目前仅对研究得最多的系统即Y-Ba-Cu-O和Bi-Sr-Ca-Cu-O有详细的相平衡和热力

学资料。一些有限的资料也可用在Nd-Ce-Cu-O系(Jorda和Saugier-Cohen,1991),并确立了Tl-Ba-Ca-Cu-O系中的许多相位相容性(Aselage等,1990)。几乎所有氧化物超导体至少是四元系的事实使相平衡测定复杂化,因而对可能存在的相提供了大的自由度。在大多数情况下,用固定氧分压的方法把系统作为三元或四元讨论。

15.3.1 Y-Ba-Cu-O 相平衡

15.3.1.1 在空气中

Frase和他的同事们首次鉴定了在空气中950℃时在Y-Ba-Cu-O系中主要相的相容性(Frase等,1987),包括发现了除$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$外的第二个但非超导的钙钛矿型YBa_3Cu_2O。Roth等(1988)后来的工作确认和扩大了在不同温度的相平衡。在空气中950℃相图的等温截面复制在图15-6,并表明化学计量(对于阴离子)相$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$是和Y_2BaCuO_5,CuO或$BaCuO_2$相中的任两个相处于平衡。熔化出现在阴影区内并提供晶体生长时所用的自熔剂。液相首次生成的温度灵敏地依赖于二氧化碳的存在。相图的富钡部分相关系在较高温度(960℃)会发生变化,在那里,$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$不再与Y_2BaCuO_5和$BaCuO_2$平衡,而是与两者中任一个和另一钙钛矿结构YBa_3Cu_2O相平衡。相平衡的重要特性是$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$包晶地分解为固相Y_2BaCuO_5和一个"贫Y"液相(Lindemer等,1991)。这表示在图15-7的$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$-CuO截面中。图15-7也示出了目前接受的$YBa_2Cu_4O_8$和$Y_2Ba_4Cu_7O_{14}$相的稳定范围。近来Zhou和Navrotsky(1992)测定了组成氧化物之间的热力学关系。

• p.770 •

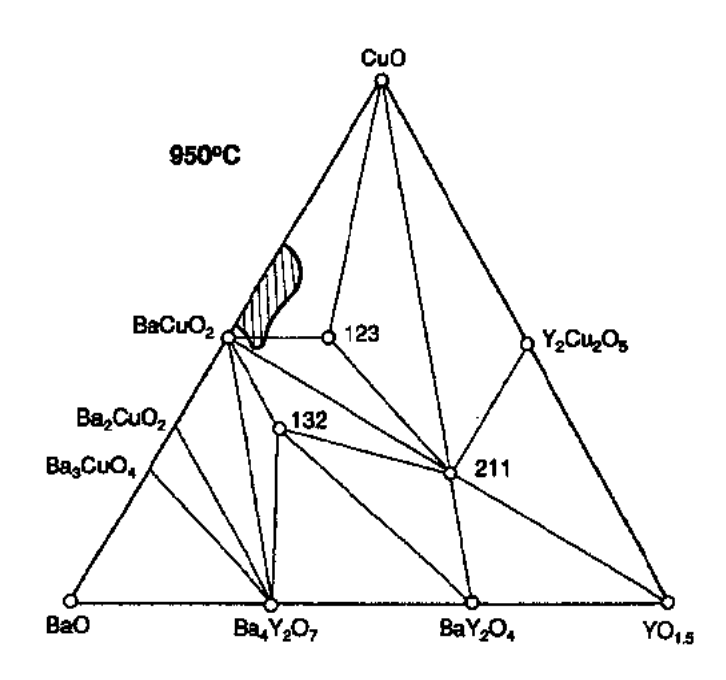


图15-6 CuO-BaO-$YO_{1.5}$系在空气中的等温(950℃)截面,说明和$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$(标作123)相位相容性。其它钙钛矿相132有一个迄今仍未测定的化学计量区。用作自熔化晶体生长的近似三元低共熔区用阴影表示

15.3.1.2　氧分压对相稳定性的影响

• p.771 •

正如 Lindemer 等(1989),Beyers 和 Ahn(1991),Bormann 和 Nolting(1989)及 Karpinski 等(1990)所评论的那样,较高和较低氧分压有助于改变相的相容性。Lindemer 等(1991)详细讨论的资料综述示于图 15-8。由图可见,存在一个 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的稳定带。在高氧分压时,$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$相可能是不稳定的,生成 Y_2BaCuO_5 和 $Ba_2Cu_3O_5$。在高温它熔化成液相加上 Y_2BaCuO_5 相,而在低氧分压时它分解成 Y_2BaCuO_5、$BaCu_2O_2$ 和 $YBa_3Cu_2O_6$ 的混合物。至于 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$稳定的较低温极限和在室温及室温以下它是否热力学稳定,仍是未解决的问题。但是,Tetenbaum 等(1989)报道的数据表明,在氧缺位大于 0.2 和 400℃以下的温度可能存在不相混溶区,支持相分离发生在较低温的想法。这得到 Cedar 等(1991)相图计算的支持,它预示分离有序相存在至更低温。

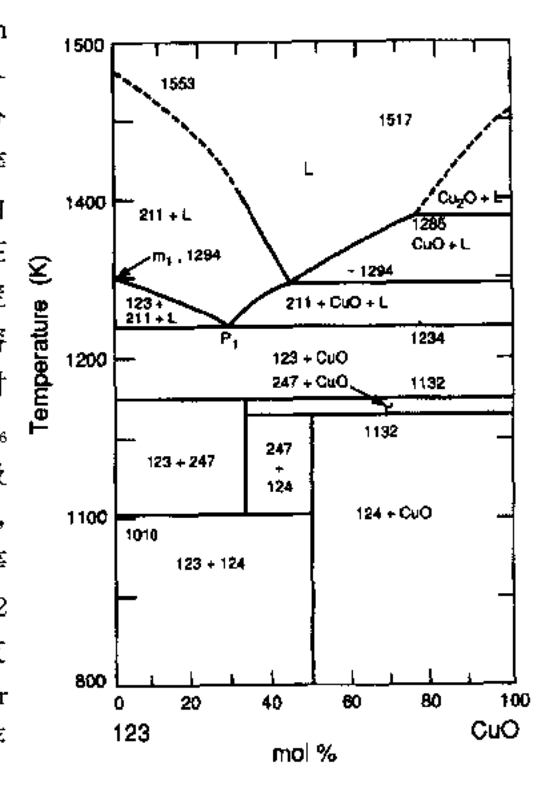


图 15-7　在最大氧分压 10^5Pa 时 CuO－BaO－Y_2O_3 相图的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$－Cu－O 截面,如 Lindemer 等(1991)综述的那样。标出 $Y_2Ba_4Cu_7$—O_{14}(247)和 $YBa_2Cu_4O_8$(124)相的稳定区

有趣地注意到,在降低氧分压时对其它铜酸盐分解条件的比较,似乎表明分解依赖于 Cu－O 面本身的稳定性。这暗示许多铜酸盐钙钛矿超导体的稳定范围可能是相似的(Mawdsley 等,1992)。

图 15-8 并不表示 $YBa_4Cu_7O_{14}$和 $YBa_2Cu_4O_8$ 相的相图。图 15-7 所示的这些化合物只在 CuO 过剩时才生成,而不是因化学计量 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的分解而生成的。Lindemer 等(1991)也介绍了这些 Cu－O 过剩组成的稳定相图。

15.3.1.3　缺氧 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

• p.772 •

正如 Specht 等(1988)工作得出的图 15-9 中所示数据那样,$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的化学计量依赖于氧分压和温度。Lindemer 等(1989)已对上述数据和较宽条件下得到的其它数据作出评论。图 15-9 的一个重要特色是表明全化学计量材料$YBa_2Cu_3O_7$ 只能在氧气氛中约 400℃以下的温度氧化制得。在这个图上也标明了钇钡铜酸盐的正交和四方型间相界,也能看到转变温度依赖于氧分压。

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中的氧不足主要是链位置生成的氧缺位引起。已在电子衍射(Beyers 等,1989;Levine 和 Daumling,1992)和 X 射线散射(Zeiske 等,1991)实验中观察到氧有序。正

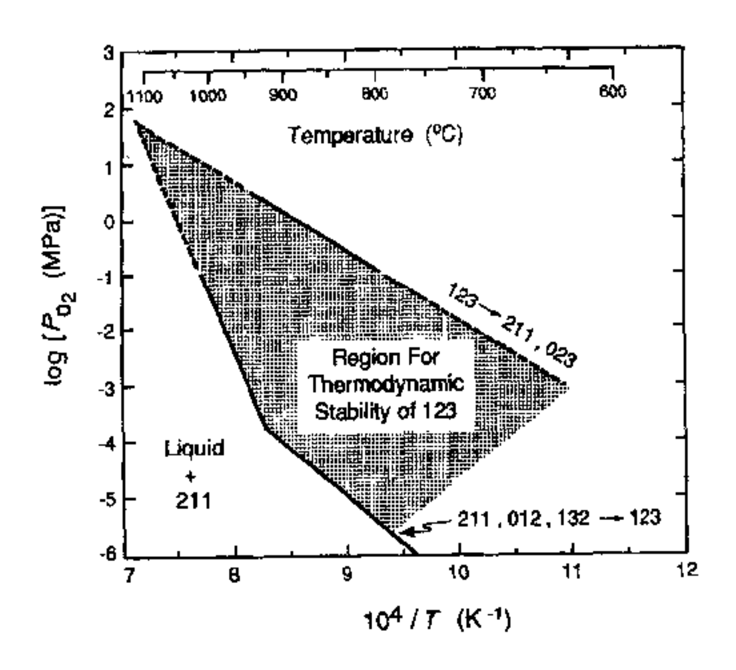


图 15-8 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的温度-氧分压稳定范围(根据 Lindemer 等,1991)

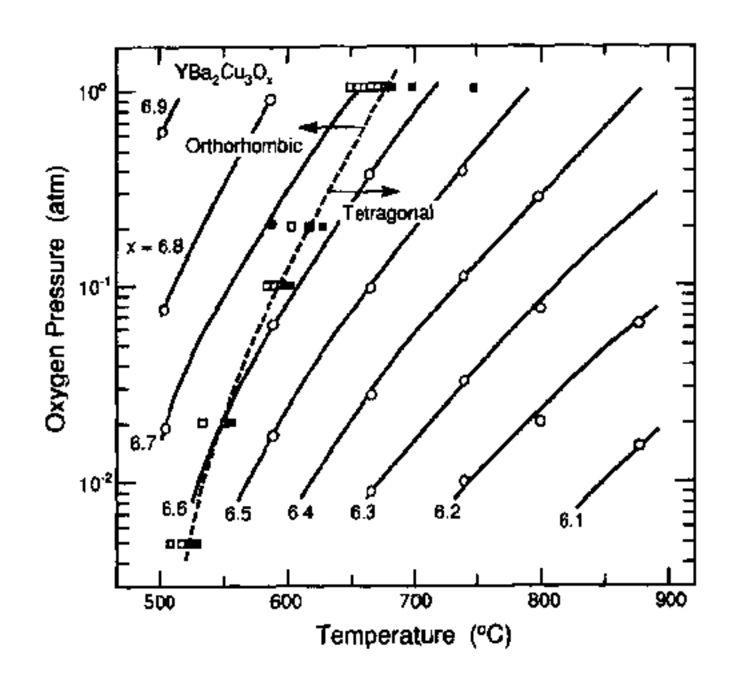


图 15-9 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$系统氧化学计量与氧分压和温度的关系。等值线相应于恒氧含量线,而正交到四方相边界用虚线表示(根据 Specht 等,1988)

如用浓度波法研究有序转变那样(Khachaturyan 和 Morris,1990),已经用统计力学方法研究了氧缺位有序(de Fontaine 等,1990)。对于氧不足δ为 0.5 和 0.33 时,理想有序使每第二或第三链氧位置出现缺位,结果形成称为 Ortho Ⅱ 和 Ⅲ 的相。Levine 和 Doumling(1992)

甚至给出非平衡样品中有序的完整描述。在他们的模型中，很小的Ortho-Ⅱ畴区联结使在界面处生成单一的Ortho-Ⅱ单元。经调整反相畴区尺寸，在所有慢冷和淬火样品上实验得到的衍射数据都能和模型拟合(见15.4.4.1节)。临界温度的变化提供了氧有序甚至出现在很低温度的附加证据。这最戏剧性地在Veal等(1990)的工作中见到，他研究淬火样品的退火，还对钉扎与氧含量的关系进行研究，这将在15.4.7.4节中讨论。

15.3.2 Bi－Sr－Ca－Cu－O相平衡

正如在15.2.4节中讨论的那样，现在已知1－，2－和3－层铋化合物不具有同系列一般式$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$所表示的名义组成。这些名义组成的确不形成单相材料(Golden等，1991a，b)。Bi－Sr－Cu－O和Bi－Sr－Ca－Cu－O系的研究表明，一层和二层超导相存在于一个固溶区(Saggio等，1989；Ikeda等，1989；Golden等，1991a，b)。实际固溶范围和相生成温度有些差异，但这可能归因于所用粉料和块状样品及随之达到相平衡的困难。为了避免某些动力学限制，Golden和他的同事们用薄膜和液相前驱体以保证迅速的平衡。他们的研究发现投影在BiO－SrO－CaO截面上的一层和二层化合物固溶区，示于图15-10和图15-11中。发现了窄得多的CuO溶解区。在一层化合物的情况下，固溶区从20.5mol%－22mol%CuO。在二层化合物中，固溶区从29mol%延伸至31mol%CuO。在每种情况下，假定氧的化学计量为常数。

· p. 773 ·

从Bi－Sr－Ca－Cu－O系相平衡的不确定性看来，对不同超导铋相的稳定性和它们首次生成的温度仍有某些争论是并不奇怪的。已报道在750℃时仅一层相是稳定的，而在800℃时一层相和二层相共存，三层相仅稳定在830℃。按照Golden等(1991b)的看法，二

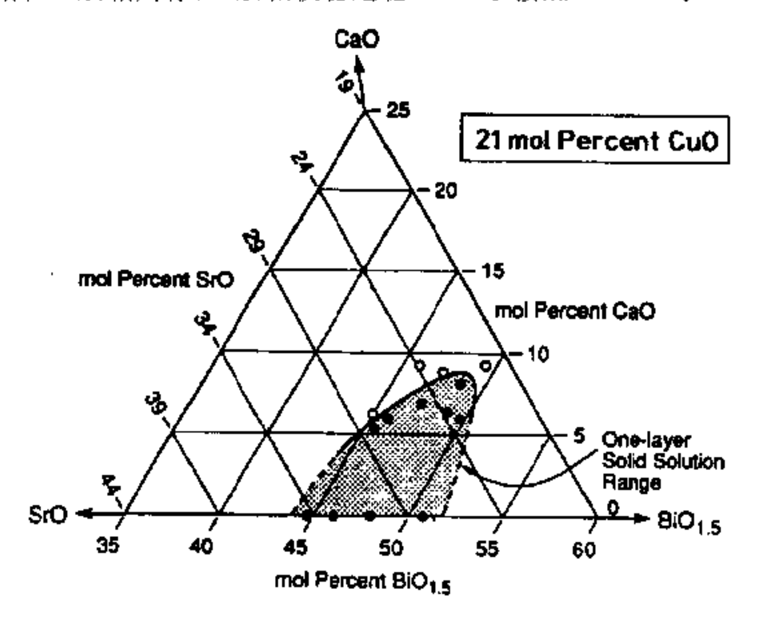


图15-10 $BiO_{1.5}$－SrO－CaO－CuO四元系在21mol%CuO时的切面，表示一层超导铋相在800℃时的固溶区范围(根据Golden等，1991b)

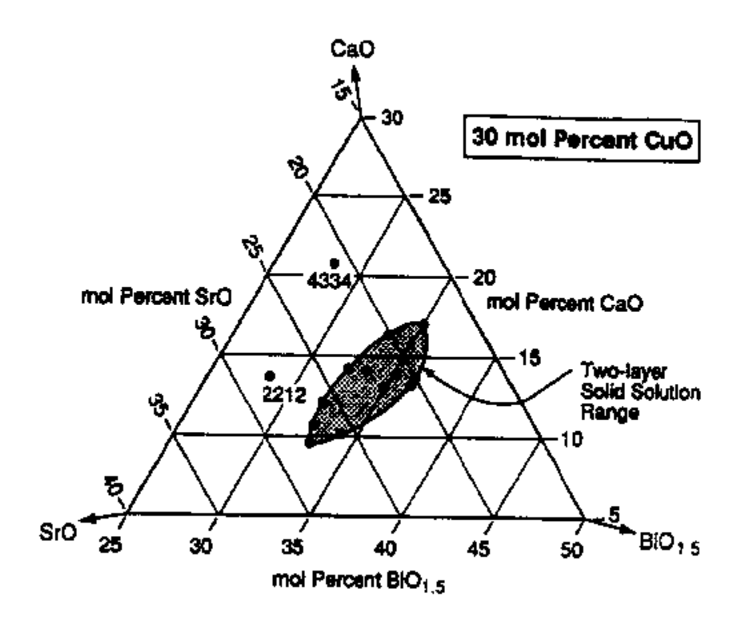


图 15-11 $BiO_{1.5}-SrO-CaO-CuO$ 四元系在 30mol%CuO 时的切面，表示二层铋相固溶区范围。标作 2212 的超导相名义组成完全在固溶区外(根据 Golden 等，1991a)

层铋化合物的生成由在 730℃出现的液相作媒介。在这个温度以下，甚至几百小时后也不生成二层相，而恰在这个温度以上几分钟内就生成该相。在近年来用铅掺杂的工作中，也

· p. 774 ·

发现一旦熔化开始就只生成二层相(Golden 等，1992)。看来添加铅不仅加速三层相生成，也增加固溶相区的大小(Statt 等，1988；Strobel 和 Fournier，1990)。

15.3.3 晶体生长

在缺少有关氧化物超导体晶体生长合适条件先前知识的情况下，大多数单晶是从组成氧化物部分熔化产生的液相而生成。Stupp 和 Ginsberg(1992)近来评论了氧化物超导体的晶体生长，所以这里仅简述相平衡关系。

大多数 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$单晶用 Y－Ba－Cu－O 相图(见图 15-6)中的三元低共熔液相自熔生长(Kaiser 等，1987；Schneemeyer 等，1987；Rice 和 Ginsberg，1991)。已证明仅围绕 Y ∶ Ba ∶ Cu 为 1 ∶ 4 ∶ 10(富 Cu 和 Ba)的小组成区是合适的。在该区内，熔剂不一致熔化，晶体生长发生在 930－980℃之间。熔剂和大多数坩埚材料强烈反应，甚至包括贵金属例如金和铂，这使晶体常被坩埚材料沾污，随后超导性质退化。熔剂也显示罕见的润湿性，在某些情况下可能弄坏坩埚。近年来随着技术改进和采用较纯的坩埚材料例如 ZrO_2 和 HfO_2，已表明较方便的晶体生长法例如 Czochralski 生长法是可用的，并推测将来会大量采用。

固化制作法例如熔融工艺(Jin 等，1988；Murakami 等，1989)是晶体生长的变种。和上述方法不同，熔剂由样品本身分解而产生。典型地，一个近化学计量 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$样品加热到包晶分解温度以上部分熔融，然后样品在炉中缓慢冷却或拉它通过一个温度梯度实现定向固化。熔融工艺一个有吸引力的特色，是它能产生大(毫米尺寸)晶粒样品，含有 Y_2BaCuO_5 作为第二相。晶粒本身通常不是真正的单晶，而是含有许多小角边界(Kimura

等,1991)。近来表明具有少数亚晶界的高质量单晶能采用此法以很低的生长速度生长得到(Daumling 等,1992)。

所有已研究过的晶体生长方法都产生缺氧的晶体。因此,已生长的晶体除了非常近表面处外很少具超导性,而必须经受低温氧化处理。由于必须在低温(400－500℃)完成这个处理,为了保证完全氧化,扩散必须很缓慢(而且几乎是二维的)并且需要长的退火时间。延长的氧化时间限制了大单晶的应用。

和 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$相不同,Bi－Sr－Ca－Cu－O 系中大多数超导化合物一致熔融,并和液相存在平衡。因此,简单加热一个组成氧化物的混合物至合适温度并保温,将会生成嵌在其它相中的超导相单晶。也已从惰性的液体熔剂例如掺 B_2O_3 的 KCl 熔剂中生长单晶(Yasuda 和 Takano,1991)。由于铋超导化合物的二维性,生成的晶体典型地沿 c 轴方向很薄(小于 30μm),而沿 a 和 b 轴可延至几 mm。虽然这些晶体比较容易生长,但因为单相区呈现广泛的固溶特性,所以生成的晶体不是恒化学计量的。也必须测定这种化学计量微小变化的影响,而这可能是由不是同一批生长的相同单晶所报道的超道性不相同的原因。幸亏一层和二层铋化合物的超导性不是强烈地依赖于氧含量,它们不需氧化,所以能研究大晶体。

15.3.4 扩散

已用各种方法测定氧在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$相中的扩散系数 D,包括示踪扩散(Rothman 等,1989;Faupel 和 Hehenkamp,1990),电阻率(Tu 等,1988,1989),中子散射(Als-Nielsen 等,1989)和热重分析(Tang 和 Lo,1991)。

• p. 776 •

Rothman 等(1991)研究了氧^{18}O 在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$(YBCO)单晶中的示踪扩散。他们发现在 400℃时沿 C 轴的扩散比在多晶材料中的扩散慢六个数量级。在非孪晶的正交晶体中在 300℃时沿 b 方向(即沿链)的扩散至少比沿 a 轴(垂直于链)的扩散快 100 倍。这被复制成图 15-12 的一部分,这一数据表明氧沿 Cu－O 链移动而发生面内扩散。但是,Rothman 和他的同事们只测定了氧的面内扩散。许多工作人员已发现面内外扩散之间的差别。发现活化能强烈地依赖于氧含量(Tu 等,1989;Tang 和 Lo,1991),而氧不足的材料扩散较快。Faupel 和 Hehenkamp(1990)测定了与氧化学计量和温度有关的热力学因子 ϕ。他们发现化学计量 $\delta>0.2$ 的材

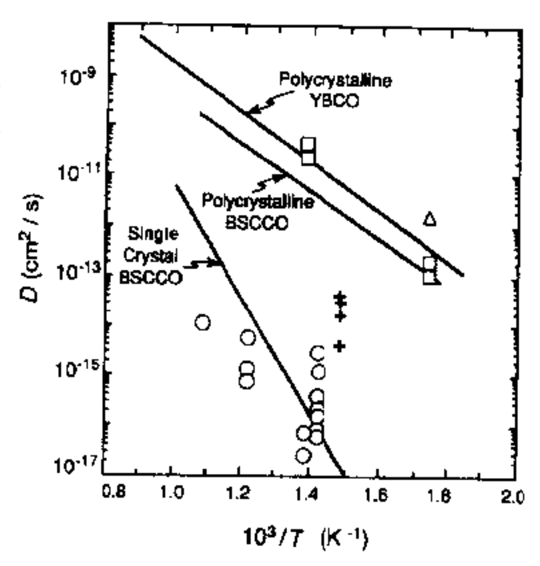


图 15-12 在单晶和多晶样品 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$和 $Bi_2Sr_2CaCuO_{2+\delta}$中示踪氧扩散速率的 Arrhenius 图。－在 a 方向的扩散,△在 b 方向的扩散,○在 c 方向的扩散,和□在 ab 面中的扩散,在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$单晶中氧分压为 10^5Pa 时,在 ab 面内的扩散速率近似地和多晶样品相同,而在 c 方向的扩散速率数量级地较慢。数据也表明在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中沿 Cu－O 链的扩散速率控制在 ab 面中的扩散,比在 a 方向的扩散高得多[根据 Rothman 等(1991),和 Runde 等(1992)]

料，其ϕ是100的量级，但对完全氧化的$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$则提高许多倍，特别是在低温的情况下。因此，化学扩散系数可比示踪扩散系数大三个数量级之多，使完全氧化的$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$很不稳定。

在铋基超导体中很少测量扩散。Runde等(1992)已测量了$Bi_2Sr_2CaCuO_{2+\delta}$(BSCCO)单晶中氧的示踪扩散系数，综述在图15-12中，分别引入沿a,b和c轴的扩散系数，$D_{a,b}$等于$1.7\times10^5\exp(-0.93/kT)cm^2/s$和$D_c$等于$0.6\times10^5\exp(-2.20/kT)cm^2/s$。相反，在$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$和2212材料中，阳离子扩散典型地比氧扩散慢几个数量级。

15.4 钇钡铜酸盐的单晶性质

15.4.1 机械性质

鉴于$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的晶体结构，可以预料它是一个脆性氧化物，具有各向异性的机械性质，同时ab面是天然的解理面。用压痕法测量的断裂韧性和其它脆性固体，例如玻璃或硅相似，是约$1.0MPa\cdot m^{1/2}$(Cook等，1987)。Tholence等(1991)与Ledbetter和Lei(1991)研究了它的弹性常数(见表15-2)。已有一些报告是关于室温以下包括在T_c处观察到的那些异常变化和结构转变，但还没有确定弹性常数和超导机理之间的关系。Meingast等(1991)在低温测量的热膨胀系数属于最好的数据。三个结晶学方向的数据都复制

·p.777·

在图15-13中。热膨胀系数(α)在T_c突然增加，而且在a和b方向有差别。由于测量相当精确，并且是非孪晶晶体，所以特别有意义，因为以前大多数测量是在孪晶上进行的。

表15-2 $YBa_2Cu_3O_7$(据Ledbetter和Lei,1991)的弹性常量(GPa)

C_{11}	C_{22}	C_{12}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{13}	文献
220±10	-	66	152±5	30±5	—	80	—	Tholence等(1991)
230	230	100	150	50	50	85	100	Reichardt等(1988)[a]
223	244	37	138	61	47	97	89	Ledbetter和Lei(1991)[b]

[a]数据来自非弹性中子散射声子散射曲线；[b]这些数据表示较早的数据和用标导弹性理论外推的评价以保证体模量和声学测量的一致性。

伴随着四方到正交结构转变而产生的摩尔体积变化也引起形状变化。如果处于受夹状态，则应变可以两种方式来调节：即孪晶化和破裂。孪晶主要能在ab面内消除内应力是因为a和b轴间的夹角小于90°(事实上典型地近似89°)，同时也取决于氧含量。在$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中孪晶本性是铁弹性的(Schmid等，1988)，所以孪晶边界能在应力作用下移动。这为下列情况提供依据：在沿a,b结晶学方向之一的单轴应力下通过氧化会生成无孪晶的单晶(Welp等，1989a)。在c方向的应力不能用孪晶释放，所以能产生裂纹。氧化作用时，特别如果在低温氧化相对厚片材料而有氧含量梯度时，其克分子体积变化能产生裂纹，或者在多晶材料中热膨胀系数各向异性也会产生裂纹。Shaw等(1989)和Clarke等(1989)已详细讨论了这些现象。如在其它陶瓷中各向异性的热膨胀系数产生应力那样，存在一个临界晶粒尺寸，在此尺寸以下从能量角度而言不利于形成微裂纹。这个尺寸l_c可用下列关系给出：

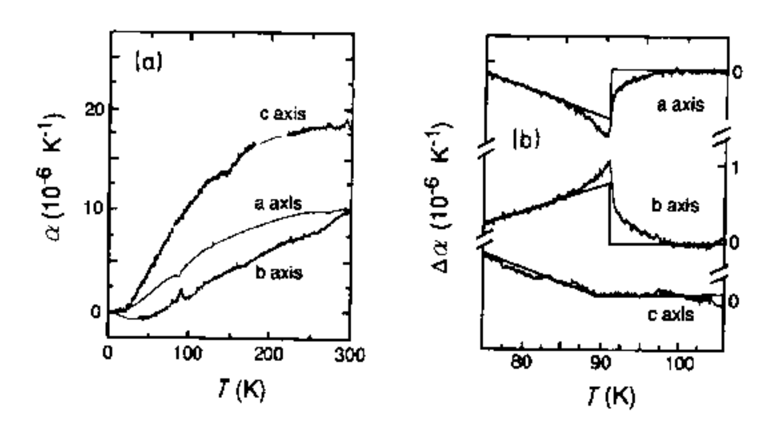


图 15-13 (a)无孪晶的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$单晶沿主要结晶学轴的热膨胀系数α和温度的关系。(b)最接近超导转变温度的数据和平均场行为(用实线表示)的比较(根据 Meingast 等,1991)

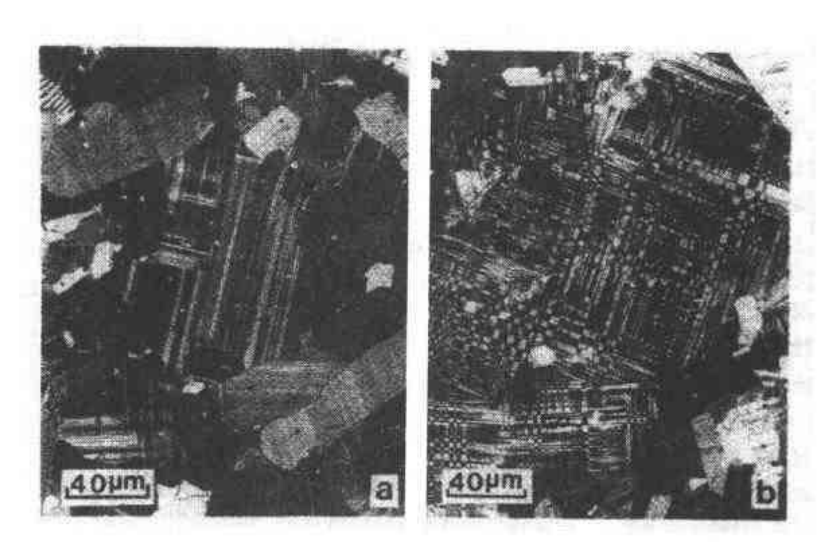


图 15-14 不同的氧化热处理在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中产生的孪晶结构(经 T. M. Shaw 同意的光学显微照片)

$$l_c = \frac{K_c^2}{\zeta(E\Delta\alpha\Delta T)^2}$$

式中,K_c 是抗裂强度,E 是杨氏模量,$\Delta\alpha\Delta T$ 代表热膨胀形变,而 ζ 是几何常量。计算 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的临界晶粒尺寸是近似 1μm;在这个晶粒尺寸以下的应变会被孪晶容纳。Meingast 等(1991)指出晶格参数在 T_c 处有变化,并由此作出有意思的推论是:通过超导转变点本身可产生内应力。

15.4.2 光学性质

· p. 778 ·

标志 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$材料的基本特性之一是每个有正交结构的样品出现孪晶(见图 15-14)。因为 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$在光学上是灵敏的,所以这易在光学显微镜中看到。由于表面凹凸

不平，所以也能在扫描电子显微镜中用较小间距看到孪晶，而在透射电子显微镜中因衍射反差可看到。详细的偏光分析表明有四种可能的磁畴取向，符合 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的正交对称性，其孪晶剪切角不完全等于 90°[Schmid 等(1988)的数据表明剪切角近似等于 89°]。这种变异能形成图 15-14(b)显微照片中见到的"谜"畴。

对 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中观察到的圆二色性和双折射是值得考虑的，且是尚未解决的有争议论题。关于旋转角的变化和是否影响超导性出现一些有争议的报道；一组(Spielman 等，1992a)报道认为无影响，另一组(Lyons 等，1991)报道认为有小影响，而第三组(Weber 等，1990)则观察到大的影响。最近 Spielman 等(1992b)已在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$和 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 单晶中研究可察觉的自发极化 Kerr 效应，但未发现什么。在商讨中，这里除了得到一个可靠的角度值外，是相信后者对于 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中超导性是否由任何东西引起提供直接和明确的证据。

15.4.3　正常态电磁性质

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$正常态电磁性质的探讨是异常丰富的研究领域，因为材料性质可呈现出反铁磁性($\delta=1$ 时)、半导性和绝缘性。这些实在已超出本章范围，所以我们在这里只讨论电性质。

• p. 779 •

正如从已知晶体结构所予料的那样，$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的电阻率是各向异性的，在三个点阵方向电阻率都有差别；用较纯的单晶则电阻率的绝对值减小。近来已测量非孪晶的单晶具有面内各向异性(Friedmann 等，1990)，并发现沿 b 方向，即沿 Cu—O 链的电阻率约为沿 a 轴方向电阻率的一半。沿 c 轴方向测量的电阻率约比面内电阻率高 200 倍。数据表示在图 15-15 中。

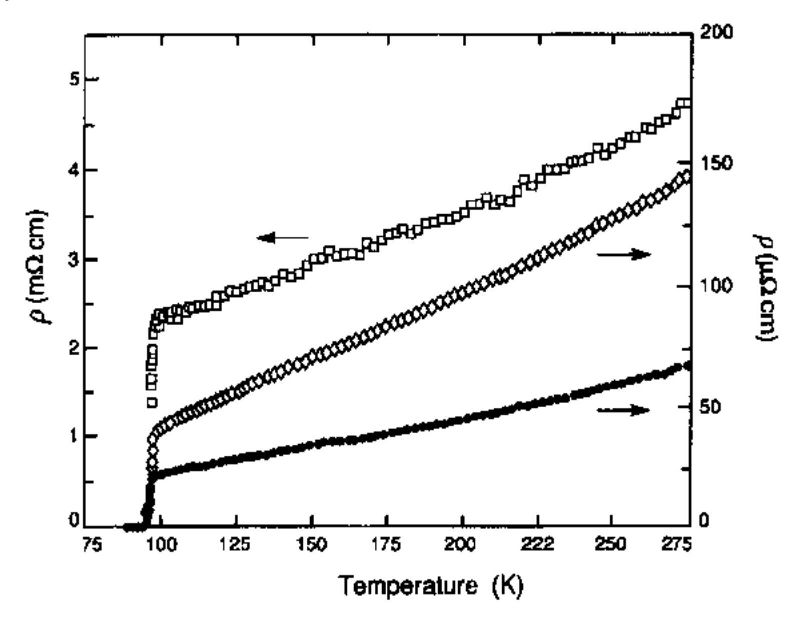


图 15-15　$YBa_2Cu_3O_7$ 无孪晶单晶沿主要结晶学轴的电阻率。◇，●，□分别为沿 a、b 和 c 方向的电阻率。注意在 c、a 及 b 方向电阻率大小有数量级差别(根据 Friedmann 等，1990)

正如图 15-15 所示，在 ab 面内电阻率很低，事实上低于某些普通金属。这种电阻率本性尚不知晓，特别是因为电子载流子密度似乎很低，后者是所有氧化物超导体的一般特性。更不能理解的是电阻率与温度的关系；它从 T_c 到几百度是线性的，然后 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 开始失氧，结果电阻率用快于线性的速率增加。用费米液体理论(Levin 等，1991)或用电子结构的特殊性例如 Van Hove 异常(Tsuei 等，1990)对线性的温度关系已作出解释，但这种行为的起因仍未得到解答。

正常态载流子本质的证据来自霍尔系数测量(Tozer 等，1987；Forro 等，1988)。从磁场对晶轴方向的关系，霍尔系数能或正或负。在 ab 面内载流子具有类空穴特性，其密度为每单胞 1－1.5。如果磁场方向垂直于 c 轴，那么载流子有相反符号且行为类电子。在多晶材料中，由 ab 面内的迁移控制霍耳效应，所以总是测量到正霍耳效应(Shafer 等，1989)。

15.4.4 超导性质

·p.780·

这里把基本超导性质定义为与材料显微结构无关的性质。有代表性的是上临界场 H_{C2}，下临界场 H_{C1} 和转变温度 T_C。和显微结构有关的是有效相干长度 ζ，磁穿透深度 λ 和 Ginzburg-Landau 参数 χ。如果应用常规超导理论，那么这些量能和正常态参数相联系，例如电子平均自由程，电阻率，载流子密度等。Orlando 等(1979)已研究了它们之间的关系，这里不再重复。

超导性质都与组成有关，而且特别和氧化学计量有关。为了得到完全氧化的组成，即在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 中 $\delta=0$，典型地需要几星期长的退火时间才使氧含量为名义值 7。单晶中扩散距离特别长，而且氧含量不能直接用非毁坏法测量。因此，文献中报道的不同研究小组的结果之间存在许多差异，可以归因于不完全和不均匀氧化的材料。

15.4.4.1 转变温度

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的临界转变温度 T_c 对化含物的氧含量是十分灵敏的。许多作者(Cava 等，1987；Beyers 等，1989；Veal 等，1990)报道的材料转变温度与氧含量关系图上有两个平台，一个接近于 90K，且 $0<\delta<0.1$，而另一个在 60K 附近和 $0.25<\delta<0.5$ 的组成(见图 15-16)。Namgung 等(1990)及 Levine 和 Daumling(1992)新近发现 T_c 随着 δ 增加近线性地减小，而且把这种对氧的依赖性归因于氧的有序特性。在其它钇钡铜酸盐中，特别是在 $YBa_2Cu_4O_8$ 中，也有相似的临界温度对氧含量的线性依赖关系(Karpinski 等，1990)。

·p.781·

上面提到的两类行为的主要差别似乎是在 Cu－O 链位置上氧的有序。比较 T_c 对 δ 近线性关系的样品(Levine 和 Daumling，1992)和有“平台行为”样品的电子衍射图，发现在超晶格反射中有很大差别。Levine 和 Daumling(1992)指出，这种差别能用出现氧有序生成 Ortho Ⅰ 和 Ortho Ⅱ 型对称微畴的模型来解释，见 15.3.1.3 节，由这些反相畴的大小决定超晶格反射的出现。因而 T_c 与氧含量关系的差别成为后者达到平衡所需时间的函数。这些结果有相当实际的重要性。例如，Veal 和他的同事们(Veal 等，1990)的研究表明，最初淬火到液氮温度的样品，其 T_c 随着处于室温的时间而变化。这种效应在氧化学计量接近于 $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ 组成时特别明显。图 15-17 表示组成为 $YBa_2Cu_3O_{6.41}$ 的样品电阻率与温

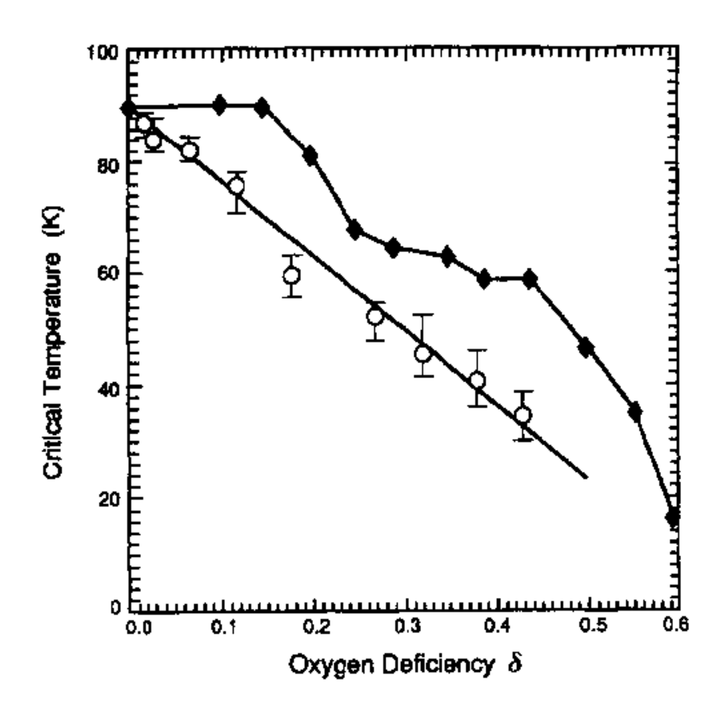


图 15-16　$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中超导转变温度随氧化学计量的变化，○(直线)是淬火晶体的数据，◆(有平台的曲线)是小心平衡的样品的数据(根据 Beyers 等，1989)。(按照 Levine 和 Daumling，1992)

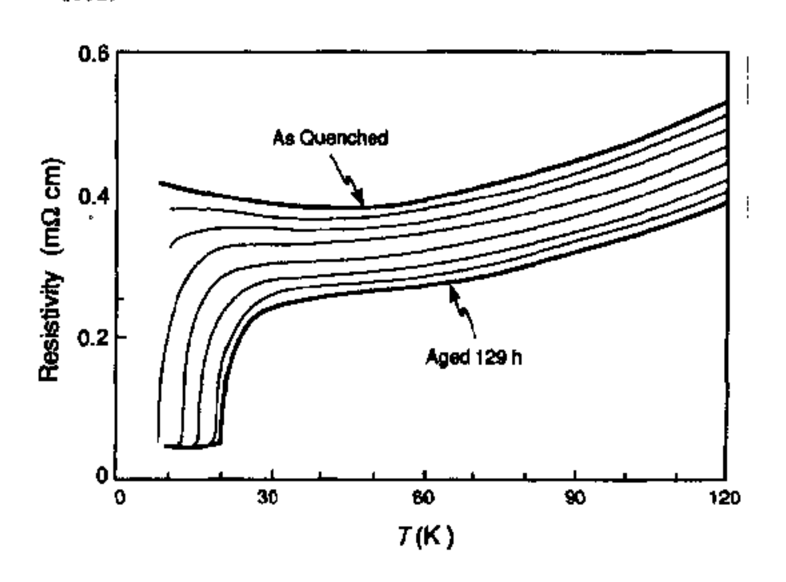


图 15-17　$YBa_2Cu_3O_{6.41}$组成的单晶先在液氮温度淬火后在室温测量的电阻率随退火时间的变化。如所示，材料直接淬火后从半导性变为超导性，伴随着转变温度增加到一个平衡值(根据 Veal 等，1990)

度的关系。材料在直接淬火后呈半导性，但随着在室温时间的增加而具有超导性，转变温度则相应稳定地增加直至接近于固定的平衡值。

在完全氧化的材料 $YBa_2Cu_3O_7$ 中已详尽研究了与不同阳离子掺杂有关的临界温度。Beyers 和 Shaw(1989)综述了这些掺杂剂影响的详细情况，这里仅简要介绍一个最重要的发现。掺杂剂能简单地按它们在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$结构中的溶解度和优先位置而分类。未发现真正惰性的掺杂剂，即使是形成欧姆接触并作为导线的银(见 Ekin 等.，1988)也和 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$发生有限反应而降低 T_c。某些掺杂剂例如金和铂取代到 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$结构中对 T_c 值仅有相对小的影响。事实上当金取代链位置上的铜时，它似乎是使 T_c 实际增加的
• p. 782 •
唯一元素(Cieplak 等，1990)。在周期表中接近钇的稀土元素，即使有强的磁矩也都能取代钇而对临界温度没有大的影响。例如，虽然 Dy 阳离子是强顺磁性的，但实际上 $DyBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的 T_c 较 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$为高(Tarascon 等，1987；Engler 等，1987)。其它掺杂剂有不利影响，在低浓度时使 T_c 大大降低，而在较高浓度时破坏超导性。例如，Mg 和 Zn 离子能取代正方形 Cu—O 面的 Cu 并降低 T_c。这些掺杂剂已在 T_c 与载流子浓度关系的研究中用来系统地改变空穴浓度，并已导致似乎已成为氧化物超导体共性的所谓“holecone”研究(Shafer 等，1989)，而且也认为当掺杂过程改变载流子数目时，T_c 通过一个最大值。仍然要证实的是取代掺杂是否直接引起载流子浓度变化和只靠取代掺杂是否会引起转变温度的变化。因为铁、镍和钴掺杂剂缩小 a 和 b 晶格参数之间的各向异性，所以也用它们来改变 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中的孪晶结构。可以设想这样的掺杂也应改变产生微裂纹的临界粒度(见 15.4.1 节)，但还未详细研究这种影响。

15.4.4.2 临界磁场

因为上临界场 H_{c2}值提供Ⅱ型超导体能忍受的磁场极限，所以它是一个重要参数。在低温超导体中能电阻性地测量 H_{c2}，或者能从临界电流密度 J_c 的场和温度关系外推。在 H_{c2}以下，电阻率理论上降至零。这种方法用在低温超导体中令人满意，因为热激活磁通流(或其它热诱导效应)的影响限于温度非常接近于 $T_c(H_{c2})$时，所以出于所有实用目的，H_{c2}是直接测量的。在这些情况下，作为温度函数的电阻率在 $T_c(H)$处突然下降，而 $T_c(H)$在施加较高磁场时相继移至较低温度。有较高转变温度的材料，例如氧化物超导体，在出现热激活效应的温度观察到较复杂的行为。即使施加小磁场和用单晶，电阻的变化也很宽。因此，用低温超导体中相同的电阻性测量法来测量上临界场的原始企图未成功。临界电流在比 H_{c2}(即不可逆场 H_{irr})小得多的磁场中也成为不可测量地小(Malozemoff 等，1988)。因此，只能用超导体的平衡性质来测量实际的 H_{c2}。虽然也能应用在磁场中的比热测量，但有代表性的是用平衡磁化强度。磁化强度能用于金兹堡-朗道方程提供的表达式(Tinkham，1980)。Hao 等(1991)已把这种方法用在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$单晶的 $H\perp C$ 取向；
• p. 783 •
他们发现上临界场斜率为 1.6T/K，χ 值为 55 和临界场 $H_c(T=0K)$约为 1T。这个值稍低于 Welp 等(1989b)得到的值，也低于单晶测量值。所用两组单晶在 Cu 链位置上可能含有达 10at%的金。和这些研究成对比，已用和磁通蠕动无关的热磁法测量了 $H/\!/c$ 和 $H\perp c$ 取向，两者的值都高达近于 8T/K(Palstra 等，1990)。Palstra 和他的同事们所用的单晶是用不使金掺入的方法生长的。Daumling(1991a，b)测量了未掺杂的多晶 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$样品的磁化强度，发现完全氧化的样品在 $H/\!/c$ 取向甚至有更高的上临界场斜率约为 12T/K。

热力学临界场 $H_c(T=0)$约为 1.6T，高于单晶值。但是，样品的多晶性质使所得值有较大的不确定性。也已测量了有目的掺金的样品(Daumling 等，1992)，并得到相似于 Hao 等(1991)在单晶上发现的 H_c 和 χ 值。因此，金似乎只对临界温度有小影响，而对临界场有大影响。没有直接测量 $H\perp c$ 取向，所以必须从其它测量(例如，穿透深度)得到的各向异性作估计。即使用最小的上临界场斜率(对 $H/\!/c$)，$H_{c2}(T=0)$值也是很大的，至少为 100T，分别和商用磁体材料 Nb_3Sn 和 NbTi 的 28T 和 15T(在 4K)相比较。相干长度相应地小，上限为 1.5nm，但可能小到 0.7nm。这种很小的相干长度和它的各向异性一起，预示 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$物理现象的丰富多变，但也可和多晶样品的颗粒性质有关(见 15-6 节)，及和发展这些材料的载流应用中所迂到的许多困难有关。

下临界场 H_{c1}也是一个重要的参数，但已证明测量是同样困难的。按定义 H_{c1}反比于磁场穿透深度 λ 的平方，因此，测量 H_{c1}也能确定 λ，反之亦然。测量 H_{c1}的困难有两个。首先，阻止磁通穿入样品的磁通钉扎妨碍了达到平衡态，即使 H_{c1}超过时也一样。第二，大多数单晶的几何形状为片状，对 $H/\!/C$ 取向产生大的去磁场。为了克服后面的问题，早期测量包括测定磁化强度松弛场(Yeshurun 和 Malozemoff，1988)。在 H_{c1}以下不应发生松弛。后来在相似晶体上用外推到第一磁通穿透场的方法得到较小的值和不同的各向异性(Krusin-Elbaum 等，1989)。近来用微波法得到的值似乎支持较高值(Wu 等，1987；Sridhar 等，1989)。已观察到两个取向的 H_{c1}值都异常地上升(Wacenovsky 等，1989)，而是否确认这种异常的 · p. 784 ·
温度关系，仍留待观察。不同作者得到的数据复制在图 15-18 中。迄今仍很不一致，而从两个取向得到的 H_{c1}值以及各向异性至少变化两倍。

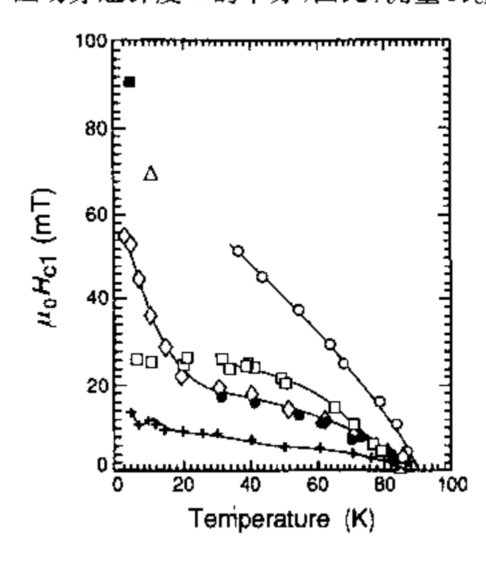


图 15-18　$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的 H_{c1}和温度的关系；文献中报道的和用各种方法得到的数据(按照 Daumling，1990)

直接测量磁穿透深度有各种方法，包括 μ 子自旋-松弛法(Uemura 等，1988；Harshman 等，1989)。最近单晶测量得到的值($\lambda_{ab}=142$nm，$\lambda_c>700$nm)和测量 H_{c1}得到的最低值完全一致，暗示在相干长度测定中的不确定性。

15.4.5　临界电流密度

几乎所有想得到的应用都必须使超导体在传输电流时没有过多的消耗。在电子学应用中超导连接线可能必须输运超过 10^5A/cm^2 的临界电流密度(J_c)。在这种类型应用中一般不加磁场。而对磁体应用则要严格得多，因为需要近似相同的 J_c 值，而现在存在高磁场。用液氮作为冷却介质，诸如超导电动机或发电机的应用在经济上是可行的。在低温(4.2K)，氧化物超导体必须和低温超导体特别是已商用的 NbTi 或 Nb_3Sn 材料进行竞争。即使相当稀有的用作金属线型式的 Chevrel 相超导体(Chevrel 等，1971)也已能在大于 20T 的磁场中运送大电流(Goldecker 等，1989)。

与临界磁场和超导转变温度不同，输运临界电流密度不是超导体的基本性质。事实上，可达到的临界电流密度值依赖于非本征的显微结构参数。氧化物超导体两个最重要的结构参数是材料中不良的超导耦合区和能钉扎磁通的不均匀区的存在。对前者的讨论表明它本身是阻止电流流过晶粒尺寸级距离的弱连接，将在 15.6 节讨论，因为它支配多晶材料的临界电流密度。相信在一定条件下也存在晶内弱连接(Daumling 等，1988；Hibbs 等，1988)，但这些不成为主要问题。在没有弱连接行为时，可达到的输运临界电流依赖于磁通钉扎的大小。

• p. 785 •

氧化物超导体较高转变温度的令人啼笑皆非后果之一，是热激活磁通运动(它产生非零电阻)在利用较高转变温度的潜在应用中变得重要。这是和低温超导体不同的，因为低温超导体操作温度低，此时可以假设热激活磁通运动相对来说是不重要的。

15.4.6 磁通蠕动和不可逆线

在所有超导体中，非零临界电流密度使混合系统中磁化强度具有不可逆性。这是由磁通线钉扎引起的，并已是许多文章的题目。Malozemoff(1989)已对这种特性和其它相关题目作了极好的评论。样品中磁场分布通常用临界态模型描述(Bean，1962；Daumling 和 Larbalestier，1989)。在这个模型中，电流和磁通线密度的梯度成正比。在稳态，由电流产生的 Lorentz 力平衡了作用于每条磁通线上的基本钉扎力。但是，热激活改变这种静态平衡图，并使磁通线扩散出它们被钉扎的电位。这种热蠕动导致临界态衰变，这表明它本身是消耗能量的。正如上面所提到的，这种现象在常规超导体中很少见，因为维持超导性必需的低温使这些热效应变小，因而这些衰变效应也很小。但是，在氧化物超导体中，特别在高温，这些效应可能是大的。Müller 等(1987)首先在多晶样品中测量出这些效应，而 Yeshurun 和 Malozemoff(1988)对单晶进行了测量。发现磁通蠕动速率随磁场增加，而在不可

• p. 786 •

逆场 Hirr 及其之上所有磁滞现象都消失(图 15-19)。发现(Malozemoff 等，1988)不可逆场正比于$(1-T/T_c)^{2/3}$，其中 T 是测量温度，应指明不可逆场原来误作上临界场，但现在知道是很不同的，且通常很低。不可逆场也能电阻性地测量(Palstra 等，1988)。Tinkham (1988a，b)论证了磁通蠕动和作为场函数的电阻性测量之间的关系。但直到写作时仍有许多争论：不可逆线是否代表真正的相转变，即磁通线格子从液态变为玻璃态(Fisher，1989)，或是否它如 Malozemoff 等(1988)最初想法那样应简单地看

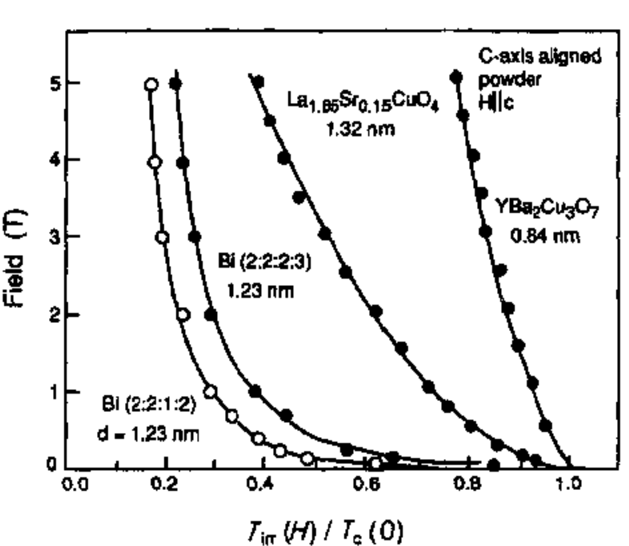


图 15-19 四种超导氧化物的不可逆线数据。温度被归一化为零场转变温度。在每种情况下，H_{c2}的温度依赖应是相当陡的，因而图中未标出(按 Suenaga 等，1992)

作是脱钉扎线。有利于脱钉扎的论点是：若钉扎强度增加，例如样品受辐照(Sauerzopf 等，1991；Civale 等，1990)，则可观察到不可逆线移至较高场。另外，近来关于磁通线切割的实验(LeBlanc 等，1991)则增加了对于三维"像细通心粉"的磁通液体的怀疑，而这种磁通液体曾在磁通线格子玻璃模型中预见过的。

15.4.7 晶内电流密度和磁通钉扎机理

迄今仍未解决的关键问题之一，是在良好的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$单晶和薄膜中已测得很大输运临界电流密度(J_c)的原因。得到的最高值是理论去偶电流密度量级。在常规的、微结构最佳化的实际低温超导体中，典型地在 4.2K 测得的 J_c 值约是去偶电流密度 J_{cd}的 1%。而这些是数量级地大于常规超导体充分退火单晶中测量到的值。对完全均匀的、晶界和位错是仅有的钉扎中心的多晶合金例如 NbTi 进行测量，则发现相似的低值(Moffat，1984)。事实上，对于完美无缺陷的单晶，其 J_c 值应为零(假定表面钉扎可忽略不计)。因此，值得注意的是从熔体单晶生长得到的、不故意引入磁通钉扎中心的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$和其它氧化物超导体的异常值。

对于 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中测量到的高 J_c 值已提出许多解释，这在后面几小节中是要讨论的。它们包括孪晶面，堆垛层错，氧缺位和结构本身能作为钉扎中心的可能性。中子、质子和离子辐照也能把人造缺陷引入到单晶中以进一步增强钉扎。

15.4.7.1 有限磁场剩余钉扎

· p. 787 ·

在单晶和多晶样品中(但不在薄膜中)，从磁滞回线测量的晶内临界电流密度与场的关系中常观察到的一个效应是：在有限磁场中临界电流密度的峰，这被 Daumling 等(1990)称为"剩余"钉扎或"鱼尾状"效应(见图 15-20)。它包括升高温度时临界电流密度中的非单一行为(Xu 等，1989；Senoussi 等，1988；Daumling 等，1990)。在低磁场中，J_c 值随磁场增加而迅速减小，通过一个最小值后才再增加，在某些情况下增加到这个最小值之上许多倍。在很高的磁场中，临界电流密度再降低，在不可逆场达到零(这种行为也在下面图 15-33 中见到)。除此之外，也可用钉扎力密度对减小的磁场画出数据，也在有限场给出相似于常规超导体"峰效应"的一个峰(Kramer，1992)。正如 Daumling 等(1990)所描述的那样，氧缺陷对最大值形状有明显影响。这个效应有许多原因，其中有颗粒度(Kupfer 等，1989a)和第二超导相钉扎(Xu 等，1989；Daumling 等，1990)，但仍缺少有分析的解释。在多晶样品中，在测量输运电流密

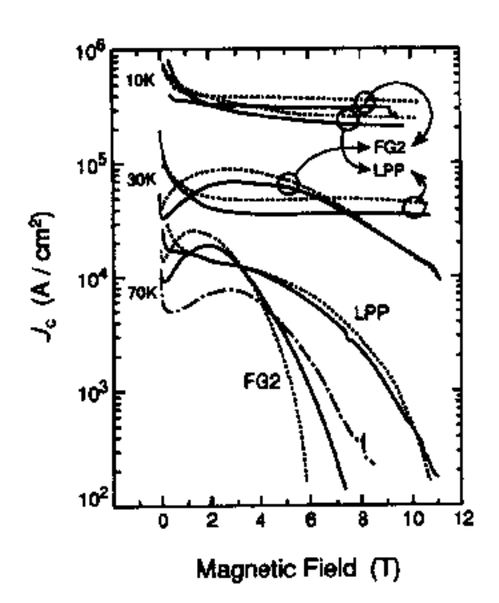


图 15-20 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$临界电流密度和磁场的关系。这是用样品尺寸作为测量半径时由磁化回路推导的和在不同温度测量的。……低温氧化在 450℃时 300h(LPP)和在 450℃时 200h(FG2)；—— 进一步氧化 200h，对 LPP 和 FG2 从 400℃缓慢冷却至 350℃；而 ·—·—·—· 为 FG2 样品进一步在 375℃氧化 480h(按 Daumling，1990)

度时已观察到虽不那么强的相似效应(Ekin 等,1987;Seuntjens 和 Larbalestier,1990)。

15.4.7.2 临界电流各向异性

假设能忽略 ab 面内的各向异性,那末能把施加的磁场和电流之间的不同取向区分为几种情况。原则上,电阻性测量能探索所有可能性,即所用电流密度方向和施加的磁场无关(在磁化强度测量中,只要磁场平行于超导体一个主轴,则电流垂直于外加的磁场)。但是,在文献中找到的大多数数据是由磁场方向改变时流过 ab 面内的电流得到。因为在几乎所有样品中,c 轴的长度一般小于 200μm(和 ab 面的几毫米甚至几厘米比较),所以通常不测量沿 c 轴的电流密度值。

· p. 788 ·

Roas 等(1990)已报道 c 轴膜的输运临界电流密度各向异性随温度和磁场变化的一组综合性测量结果。虽然他们的测量在薄膜上进行,薄膜很大的几何各向异性遮盖了真正的输运各向异性,然而他们的结果对薄膜应用是有意义的。在他们的研究中,磁场和 c 轴之间的夹角 Θ 随着在 ab 面内流过的电流而变化,该电流垂直于磁场矢量。在这种几何条件下,Lorentz 力的方向能从平行于 Cu—O 面变到垂直于 Cu—O 面方向。他们的一些结果示于图 15-21 中。当磁场平行于 Cu—O 面时,假定磁通线位于 Cu—O 面中,Lorentz 力垂直于该面,则得到极高的 J_c 值。这归因于 Cu—O 面之间本征钉扎的存在。当 Lorentz 力作用在 Cu—O 面中时,观察到相当低的 J_c 值,但在较高温(60 和 77K)观察到随角度变化的宽峰,可归因于孪晶和堆积缺陷的存在。这些观察的特色是,随着磁场增加,输运临界电流密度与角度的关系变为更加各向异性,而相应的电流减小。

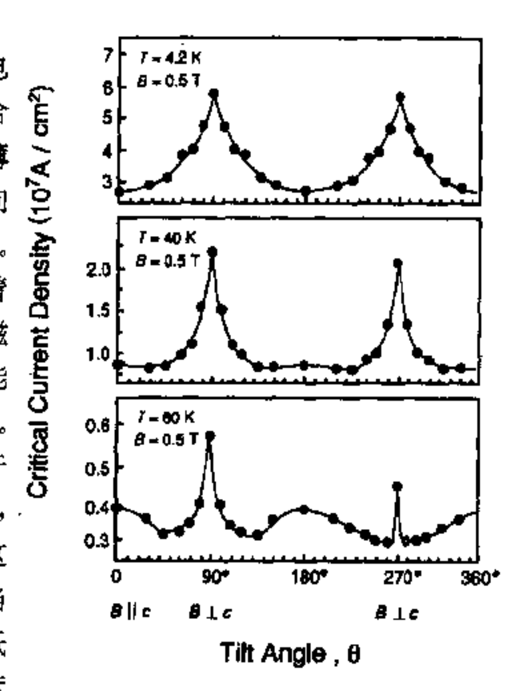


图 15-21 在磁场为 0.5T 时临界电流密度随磁场和 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 单晶薄膜 c 轴间的夹角 θ 的变化。当磁通线平行于 Cu—O 面而 Lorentz 力垂直于 Cu—O 面时有最大钉扎(根据 Roas 等,1990)

$H\perp c$ 的磁测量总在必须沿 c 轴流动的电流分量中产生各向异性的临界态。Cronemeyer 等(1990)用不同厚度的"相同"单晶推断出它在特殊情况(在 $T=5$K)下的临界电流各向异性约为 30。另一方面,Keller 等(1990)报道了在熔融法制作的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 中小得多的各向异性值,但可能他们的材料不是纯单晶。

15.4.7.3 孪晶面钉扎

正如上面所提到的,几乎每个 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 单晶是孪晶。在很短的相干长度看来,弄清楚孪晶边界是否能作为钉扎中心是有意义的。Kes 和 Van den Berg(1990)进行了孪晶面钉扎的理论研究。他们用 Yetter 等(1982)导出的并适合于孪晶边界的 δ_χ 钉扎的常规模

型，推算出为解释观察到的 J_c 值所需的钉扎量级。但是场和温度的依赖关系与实验数据不匹配。

·p.789·

Wördenweber 等(1989)进行了孪晶界影响的首次系统实验工作。他们用铁取代来改变孪晶间距，使之从大于到小于磁通线间距(在某固定场)，变化幅度高于一个数量级。(如上面提到的，添加铁会减小 a 和 b 晶格参数之差，因而减小各向异性应变。)注意到钉扎行为(在 50K)无变化，因而作者推断在他们的样品中孪晶界与钉扎关系不大。孪晶界作为钉扎中心的间接证据来自磁通缀饰的单晶照片(Dolan 等，1989)。一个例子示于图 15-22。从这些图像来看，似乎磁通线密度和孪晶界位置有关。

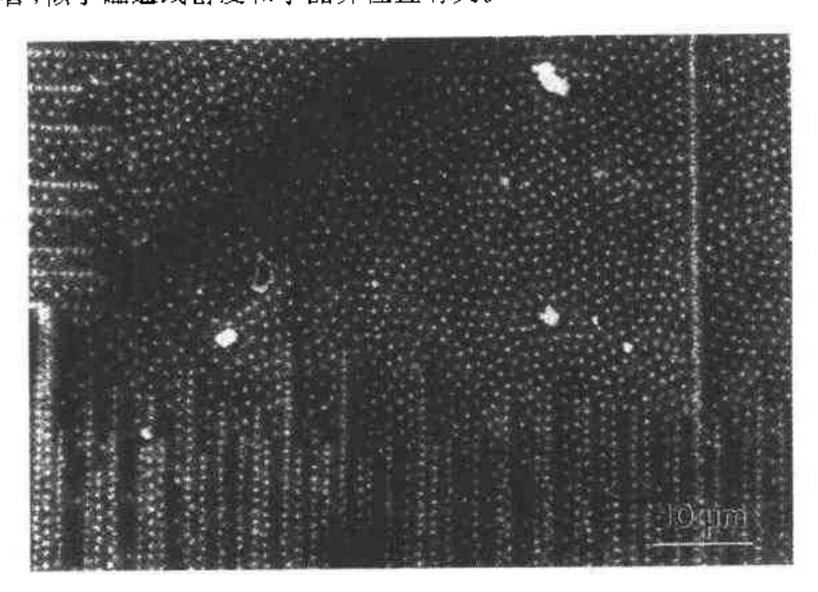


图 15-22 从 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 单晶和用蒸发的铁磁粒子缀饰的磁通线扫描电子显微照片。能看到优先的孪晶界钉扎，以及在此区域内磁通格子远离孪晶(显微照片获得 T. R. Dinger 的准许)

可是，自此以后可以利用单畴晶体或无孪晶界晶体来进行更直接的实验。Bauhofer 等(1989)表明，当孪晶面和所加磁场排成一列时，磁通流阻力有尖锐的最小值。Welp 等(1989b)也进行了相似的实验。但是，对于 $H /\!/ c$ 取向，无孪晶界晶体仍有大的 J_c 值，特别是在低温，其 J_c 几乎不低于孪晶晶体。当磁场取向平行于 ab 面时，观察到大的取向效应。在单畴晶体中，当界面和磁场方向排成一线时，只在一个孪晶习性方向观察到 J_c 的强烈增加。

15.4.7.4 氧缺陷钉扎

某些作者认为，在无其它表观缺陷的单晶中，由本征氧缺陷、微观不均匀的氧浓度引起的磁通钉扎是高临界电流的一个原因(Tinkham，1988b；Daumling 等，1990)。虽然通常钇钡铜酸盐晶体中的氧缺陷 δ 假定为零(大多为方便起见)，但一般不是这种情况，因为完全氧化的时间可能很长(从几天甚至到几个星期，取决于温度和样品尺寸)。用文献中报道

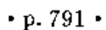
·p.790·

的典型氧化制度，通常能使样品的氧缺陷 δ 在 0.05 和 0.1 之间。这会产生大量取决于样品热处理历史而有序或混乱排列的氧缺位。

Daumling 等(1990)进行了包括不同氧化处理在内的首次 J_c 研究。在这个研究中，为了改变氧含量，单晶和熔融处理的样品在低温(300－450℃)退火。作者发现"剩余钉扎"效应(见 15.4.7.1 节)随着退火温度的降低(即氧缺陷减少)而减小。临界电流密度的绝对值也减小，得出了单个氧缺位(在链位置)可能构成钉扎中心的推论。在多晶样品中的进一步系统研究似乎否认这种行为，因为它们都显示临界电流密度随着氧缺陷的增加而减小(Theuss 和 Kronmüller，1991；Daumling，1991a，b)。但是，Daumling(1991a，b)表明热力学临界场 H_c 也随着氧缺陷的增加而大大减小，因而推断钉扎中心密度实际上随氧缺陷的增加而增加。Vargas 和 Larbalstier(1992)所做的一个引起兴趣的联想，是在一定的氧浓度区域，$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$分解为具有固定氧有序的相，而这些区域与磁通钉扎有关。

15.4.7.5 辐照影响

很久以来，已知辐照在常规低温超导体中生成点缺陷而增加磁通钉扎。损伤大小取决于辐射种类(中子、质子、重离子)和剂量。氧化物超导体的辐照研究遵循这种惯例，Kupfer 等(1989b)首先进行了 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$陶瓷的中子辐照，他发现晶内 J_c 值明显增加到有限剂量 $4\times10^{18}cm^{-2}$。可是晶间 J_c 值同时减小，并在 $4\times10^{18}cm^{-2}$剂量时晶间 J_c 值已减小一个数量级。在多晶薄膜中也测得 j_{ct}的减小(量值相似)(White 等，1988)，已归于中子辐照引起的晶界优先非晶化(Clark 等，1987)。也已研究中子辐照对单晶的影响，结果表明几乎增加两个数量级是可能的，取决于输运测量所用的温度和场(van Dover 等，1989；Sauerzopf 等，1991)。中子辐照也大大改变 J_c 与场关系曲线的形状和温度行为(见图 15-23)。质子辐照似乎产生颇相似于中子辐照的影响(Xiong 等，1988；Civate 等，1990)。



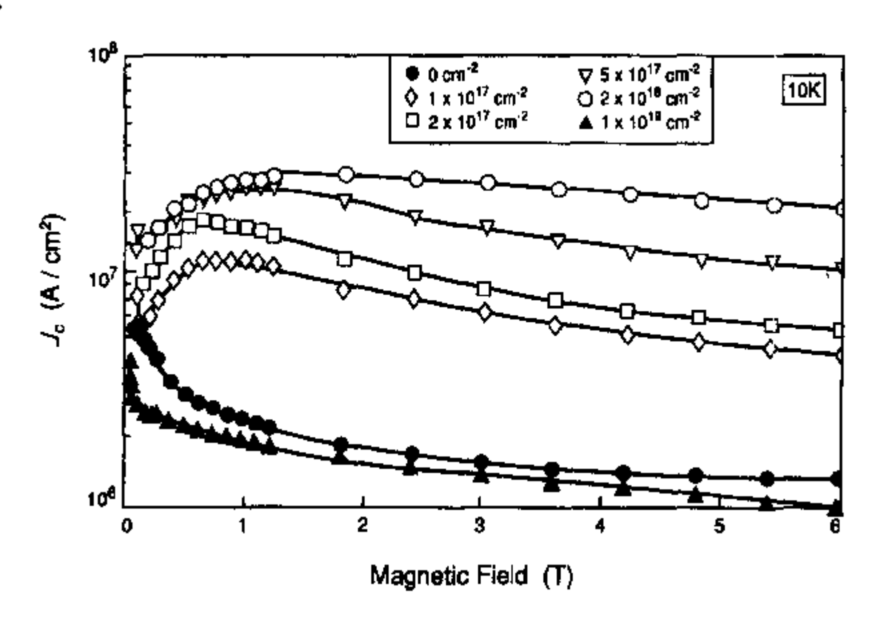


图 15-23 在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中晶内电流密度 J_c 和磁场的关系。连续增加已标明的中子剂量。测量在 10K 进行(根据 Kupfer 等，1989b)

重离子辐照产生明显不同于较轻粒子辐照得到的影响。重离子通过材料传播，沿着它的路程直到薄膜或晶体的另一边，建立缺陷瀑布。除建立毁坏性瀑布外，毁坏性瀑布的特征是高度方向性的。结果，为了研究瀑布钉扎的有向性，施加的磁场可与瀑布方向排成一线。Civale 等(1991)已报道这样的有向性，他发现重离子辐照能增加晶体样品中的 J_c 值。

15.4.7.6 沉淀钉扎

在低温金属和合金超导体中，已证明增加磁通钉扎最有效的方法是引入非超导沉淀。在 NbNi 超导体中，$\alpha-Ti$ 沉淀的形态和间距决定了可达到的输运临界电流密度(Lee 和 Larbalestier，1989)。在氧化物超导体中，有许多类似的用沉淀钉扎增加临界电流密度的企图，但还必须有计划进行。尽管当沉淀尺寸是相干长度级(即约 1nm)时才有强的钉扎，然而这表明此方法是可行的。在熔融制作 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$时，固化过程本身会产生含有大的体积分数 Y_2BaCuO_5 相的两相样品。一般这些沉淀的尺寸是相当大的，约 10μm 或甚至更大。该相对于临界电流密度的影响有对立的证据。Murakami 等(1989)报道在含有 Y_2BaCuO_5 相的样品中增加的 J_c 值，并把这种增加归于该相的存在。也注意到在烧结样品中 J_c 的增加，但这归因于固化过程时随之发生的二次液相体积的减小，Jin 等(1990)证实了另一种引入沉淀到 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中的方式。在这个过程中，$YBa_2Cu_4O_8$ 这一起始原料被退火，分解为含有某些 Cu－O 夹杂物的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$。此过程使输运临界电流增加 10 倍。

15.5 薄　　膜

· p. 792 ·

因为超导电子学应用的潜力和缺少大单晶，而外延薄膜适于测量材料的电磁性质，所以相当大的科学和技术努力致力于各种氧化物超导体的薄膜制造。而且，由于对氧化物超导体广泛的兴趣，多变的薄膜沉积法已用于膜的生长，特别用于钇钡铜酸盐膜的生长，随之产生大量文献。

像单晶那样，突出的还未解决的问题之一是：为什么不论如何生长的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$外延膜能显示接近于去偶电流密度的输运临界电流。

15.5.1 外延生长

从所有超导氧化物的丰富经验，显然现在认为有最高载流量和最好化学稳定性的膜是排成一列的外延(虽然不必是单晶)膜。像半导体异结构和超晶格生长那样，外延生长的主要准则是膜和衬底之间接近的晶格匹配和化学相容性。在大多数情况下，晶格对超导体基面匹配优先产生 Cu－O 面平行于膜表面的膜。大多数超导氧化物和钙钛矿或岩盐结构相关的事实，促使选择有这些晶体结构的衬底材料。表 15-3 列出许多已用作衬底的主要材料，说明这种结构相容性。与超导氧化物的晶格参数相比较，表明晶格匹配不当的可能性很大，例如，对 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的最好匹配或许是 $LaGaO_3$ 或 $SrTiO_3$(见图 15-24)。可是，除了结构相似性外，衬底的选择通常有其它考虑，例如，氧化生长气氛中的稳定性，化学相容性或有利的介电性能。而其它衬底材料，例如蓝宝石、硅和砷化镓因为有较低的价格、较大

的尺寸、优良的介电性能而指望有潜在的应用或可能适用于混合半导体/超导体器件，但它们的晶格匹配较差或在膜沉积过程中经受一系列化学退化。为了避免这些问题，近来

• p. 793 •

取这些衬底的优点而采用中间缓冲层(见 15.5.3 节)。

表 15-3 衬底材料

衬底	衬底晶型	晶格常数	介电常数[a]
$SrTiO_3$	立方		
	钙钛矿	$a=0.395$	>300[b]
MgO	立方 NaCl	$a=0.4212$	10
9%YSZ	立方萤石型	$a=0.516$	27
$LaAlO_3$	六方	$a=0.5464$	15
		$c=1.311$	
$LaGaO_3$	正交	$b=0.5526$	25
	钙钛矿	$c=0.77$	
$NdGaO_3$			22
Y_2BaCuO_5			
$MgAl_2O_4$	立方尖晶石	$a=0.8059$	
$BaZrO_3$		$a=0.419$	
Al_2O_3	三方	$a=0.514$	11
Si	金刚石立方	$a=0.543$	
BaF_2	立方		7.3

[a] 介电常数取自 Konaka 等(1991)和在 GHz 频率测量；[b] 从 77K 升至>1800。

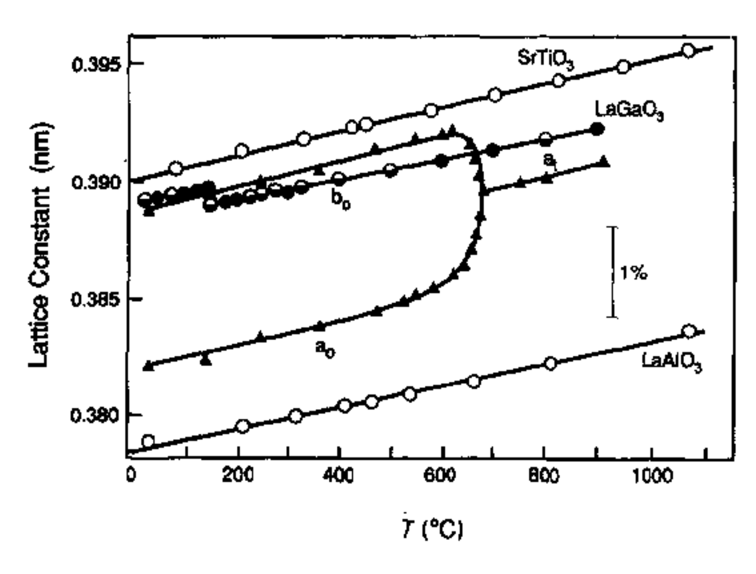


图 15-24 在 900°和 0℃间 $YBa_2Cu_3O_7$ 的晶格参数与温度的关系。也画出三种衬底材料 $SrTiO_3$(○)，$LaAlO_3$(○)和 $LaGaO_3$(●，○)的晶格参数以作比较($YBa_2Cu_3O_7$ 的数据来自 Nakahara 等，1989)。a_0，b_0 和 a_t 是正交和四方相的晶格参数

有趣的是，很少超导氧化物是和选择的衬底材料真正化学相容的。的确，用来生长 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的所有衬底，从相平衡研究已知是相容的只有 Y_2BaCuO_5，还可能有 $BaZrO_3$。在所有其它结合中，期望有某种程度的反应，但在动力学上受膜生长所用的短时和相对低温所限制。用许多方式测量了相互扩散范围，从超导性质与膜厚度关系的研究到用透射电子显微镜（TEM）作膜横截面的高分辨元素微分析（Golden 等，1990）和在扫描透射电子显微镜（STEM）中 Z-对比成象（Pennycook 等，1991）。仍要证实的是，相互扩散是否只是简单地缩小传导横截面，或可能作为磁通钉扎中心源。

膜和选择的衬底之间的结晶学关系大体上是很简单的，通常是立方体在立方体上，但如果用这种方式表示会使人误解。在几乎每个例子中，除了最接近的晶格匹配结合外，例如 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$在 $SrTiO_3$ 上，膜有近于精确结晶学取向关系的镶嵌显微结构。例如，从面内和面外 X 射线衍射测得的错误取向程度，常随沉积条件和材料的结合而变化，但一般为几度。因为膜常是多晶的，含有清楚的晶界，因此，把膜描述为高度排成一列可能更精确些，而不是真正外延的。可是，缺少多晶膜输运性质与结晶学错误取向关系的定量模型，因而其特性仍可争论。而且，因为超导膜的晶粒尺寸是小的，所以，对许多超导膜报导的外延，定量地不同于通常在半导体结构中所说的外延。

• p. 794 •

虽然已知一般原则，但还必须详细确立超导膜外延程度和超导输运性质之间的关系。例如，生长在 $SrTiO_3$ 衬底上的单晶 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$膜比用相同方式生长的多晶 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$膜有较高的 J_c 值。相似地，$BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ 多晶膜运送的电流密度比单晶膜低得多。这个结果应表明单晶超导氧化物膜必需达到大的临界电流密度。仍然，生长在 MgO 衬底上的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$膜在磁场中能运送像生长在 $SrTiO_3$ 衬底上的膜相同大小的 J_c，尽管前者含有晶界（Chan 等，1989；Shin 等，1990）。在 Dimos 等（1990）双晶体结果的基础上，这能合理地假定，如果晶粒穿过晶界只有小的匹配错误，那么临界电流密度将相对地不受影响。可是，在完全理解结晶学错误取向在晶界的影响之前，还需要得到较多数据（见 15.6.2节）。

由于在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的 ab 面内超导相干长度 ξ_{ab}比 c 方向（即 ξ_c）长得多，所以生长 a 轴膜是十分有意义的，这可使穿过潜在器件结构界面的波函数重叠达最大。实验已发现在高温有利于 c 轴膜生长，而在较低温有利于 a 轴膜生长（Eom 等，1990）。这种优先生长的原因尚未知晓。

15.5.2 生长机理

在写作时，对于理解超导氧化物膜生长机理，或确定是否它和可达到的输运临界电流密度之间存在某种关系方面没有取得什么进展。TEM 观察代表性地揭示膜是高缺陷的，含有堆垛层错，孪晶和亚晶界，但几乎没有位错。它们也常含有高密度堆积缺陷或 CuO 或 $YBa_2Cu_4O_8$ 的共生。也在铋基和铊基铜酸盐膜中注意到这种由不同 Cu—O 层系列共生而成的组成多型现象。用扫描隧道显微镜（STM）观察 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$膜生长表面（Gerber 等，1991；Hawley 等，1991），提供了较简单的照片，表明存在生长螺旋，它和贯穿表面的螺旋位错有关（见图 15-25）。这观察的推论是：膜是按 Burton-Cabrera-Frank 机理进行生长的（Burton 等，1951）。可是，尽管 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中 c 轴重复距离相当于一个完全螺旋位错的

螺距，但 TEM 观察并未确认这样的螺旋位错的存在。TEM 检测到（见 Nakahara 等，1989）许多其它位错，但没有 STM 观察报道的这些原生边或 $b=\langle 100\rangle$ 的混合位错。然而，Krebs 等（1991）进行膜生长时原位电阻测量和电阻率与温度关系测量支持由螺旋位错传递的岛状生长的观念。在相应于超导转

• p. 795 •

变温度时电阻率降到零的厚度之上的生长膜临界厚度时，他们观察到电阻率突然下降。在这些观察的基础上，生长是通过形成孤立的岛，然后各岛按 Burton-Cabrera-Frank 机理进行生长，它们在临界厚度时紧密接触。此刻，岛在膜中提供隧道输运路程，这现象通过电阻下降和材料冷到 T_c 以下时零电阻开始来表征。从反射高能电子衍射观察，在[100] $SrTiO_3$ 上的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 生长情况证明：在生长的最初阶段是一层接一层的型式（Terashima 等，1990）。以后用 SEM 观察同

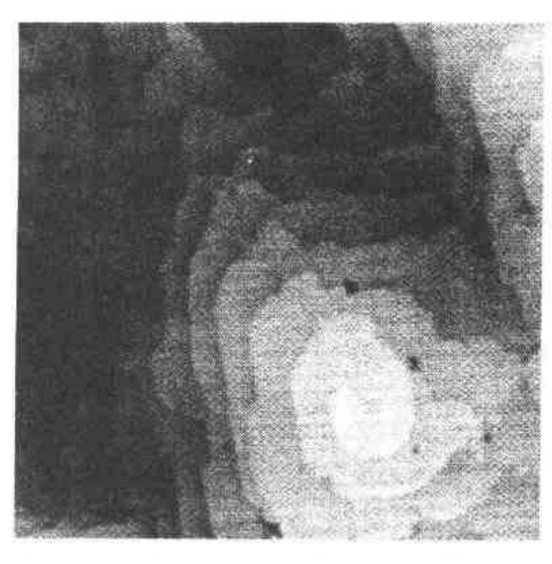


图 15-25　生长在[100] $SrTiO_3$ 衬底上的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 膜表面的扫描隧道显微照片。能看到与出现螺旋位错相对应的螺旋形图。间距高度是 1.2nm，相当于单胞高度（获 J. Mannhart 准许的显微照片）

一生长情况，表明是 Stranski-Krastanov 生长的一个例子，即一层接一层生长到临界厚度（8～16 单胞）接着发生岛状生长（Zheng 等，1992）。这和在 $SrTiO_3$ 上的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 膜的离子沟道效应观察相一致，表明在临界厚度以下的膜被拉紧，而较厚的却没有（Xi 等，1989）。

螺旋位错的存在对理解外延 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 膜中达到的大 J_c 有重要意义，因为它们可能是强的旋涡钉扎位置。Gerber 等（1991）和 Mannhart 等（1992）的最初估计表明，从 STM 研究观察到的螺旋位错密度推知的钉扎，应足以说明低磁场中测量的临界电流密度。这要求有关 TEM 看到的所有其它位错和生长缺陷以及岛接触形成的亚晶界的作用问题。可是，在较高磁场下，旋涡密度比螺旋位错密度大得多时，这些可成为占优势的。试图相信，铋基和铊基铜酸盐膜显示的弱钉扎是这些材料中较弱的位错-旋涡相互作用的结果，但还必须见到螺旋位错或测量它们的密度，也像上面所提到的，它们能显示很高的共生密度和堆积无序，仍未知两者对钉扎的影响。

• p. 796 •

对 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 膜在 MgO 衬底上成核和生长的初始阶段的某些理解，是来自平均厚度仅几个单胞的膜的 TEM 观察（Norton 和 Carter，1991；Streiffer 等，1991）。在 Norton 和 Carter（1991）的工作中，清楚地看到成核发生在 MgO 衬底的台阶上，随后岛状生长。这样的图解外延生长导致不相干或半相干界面的生成，膜显示对于正常膜的旋转偏心率。Streiffer 等（1991）相似的工作也断定膜在台阶上成核，但也认为在接合出现前岛仅几个单胞厚。他们报道由单胞高的台阶的移动而出现后面的生长，这表示生长是增加完整的单胞而不是增加高度为 $c/3$ 的各钙钛矿亚块。在这些 TEM 研究中观察到的显微结构，最好

描述为镶嵌显微结构。近来 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$在 MgO 上生长早期阶段的 STM 观察，确认外延生长是岛模式生长占优势(Zheng 等，1992)。

有两个理由认为 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$在 MgO 上的生长特别有意义。晶格错匹配是大的；尽管存在晶界，在 MgO 上生长的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$膜能有像在 $SrTiO_3$ 上的单晶膜那样大的 J_c 值。$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$生长在[001]$SrTiO_3$ 上为单晶，但生长在[001]MgO 上有镶嵌结构的一种解释，是在两种衬底上可能生长变异。在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$单胞的 a,b 和 $c/3$ 轴与 $SrTiO_3$ 的 a 轴之间小的错匹配，表明三轴中任一个能平行于[100]$SrTiO_3$ 生长。在生长变体中这种三重简并的结果，当不同岛变体接触时，将只形成 0°,90°和 45°旋转错误取向的晶界。因为围绕[001]的 45°边界在结构上等价于孪晶界，显然将只有 0°和 90°边界。生成的膜依赖于成核和岛生长的相对速率将或是 a 轴，c 轴或混合 a、c 轴膜。与之对照，MgO 和 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 各 a 轴之间的晶格错匹配要大得多，约为 8.8%。围绕[001]旋转，用 MgO 的[100]方向配 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$在 ab 面中的其它方向，能达到较小的错匹配。例如，$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的[110]，[210]和[310]方向和 MgO 的[100]方向之间的晶格错匹配分别是 2.8%，2.5%和 3.4%。因此，按这许多取向匹配的岛接触导致边界的多重性，即 0°，8.2°，18.4°，26.6°，36.8°，45°，…，90°错误取向。

• p. 797 •

在结束本节时，应看到至今进行的、用溅射或激光融化法在 MgO 和 $SrTiO_3$ 衬底上生长 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的研究中发现的生长机理，在不同生长条件下不一定是主要的。例如，和其它材料中的晶体生长相似，螺旋生长可能仅在低温、在均匀成核或层生长不利的过饱和区占优势。在较高温和过饱和时，可以期望膜出现成核和生长。而且，能用各种多变的方法生长高质量膜；它们能经过一个温区从气相、液相或固相生长。例如，除了从蒸汽原位晶化和生长外，还能从无定形前驱体材料热处理，化学反应或固化而结晶来生成膜。无定形前驱体热处理的例子包括分解三氟醋酸盐前驱体(McIntyre 等，1991)和分解硝酸盐(Gupta 等，1988)来生长 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$。也包括金属有机前驱体的分介和晶化生成 1-，2-和 3-层铋基铜酸盐膜，其间生成瞬时液相促进膜生长(Golden 等，1992)。化学反应生长超导膜的例子，包括用 Y－Ba－Cu 合金氧化生成 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$和使 Ba－Ca－Cu－O 前驱体在氧化铊蒸汽存在时加热转化为 $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$(Ladd 等，1991)。也用熔化的前部穿过存贮在 MgO 衬底上的 $Bi_2Sr_2CaCu_{2+\delta}$粉末来生产高质量外延 $Bi_2Sr_2CaCu_{2+\delta}$膜。

15.5.3 缓冲层

虽然已有 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$图解外延生长的证据，但 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$单晶生长通常依靠合适相配衬底上的外延生长。不幸的是，许多最相近晶格匹配的衬底材料有不希望的电性质，和/或非常昂贵或不能简单地得到合理的尺寸。例如，虽然 $SrTiO_3$ 具有错匹配仅 1%的钙钛矿晶体结构，但其介电常数和介电损耗对微波应用而言太大。因此，为了在各种不同的衬底上生长外延氧化物超导体膜，所用方法必须首先在希望的衬底材料上生长一个具有中间晶格间距的缓冲层，然后以缓冲层为模板，在其上生长超导体膜。表 15-4 列出已对 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$应用的缓冲层/衬底配合的选择。在许多情况下，缓冲层也起膜和衬底之间的化学垒作用，防止化学反应。当然，缓冲层应理想地和膜及衬底都相容。可是在许多配合中不是这种情况，而反应受动力学限制，因为制作温度对阻止广泛反应而言是足够低的。

表 15-4　$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的缓冲层/衬底配合

缓冲层	衬底	参考文献
c-ZrO_2	Si,GaAs	Fork 等(1991)
$BaZrO_3$	c-ZrO_2	Hwang 等(1991)
t-ZrO_2	Si(100)	Myoren 等(1988)
c ZrO_2/Si	Al_2O_3[1 $\bar{1}$02]	Fork 等(1991)
$AlGaO_3$/Al_2O_3	GaAs	Shewchun 等(1991)
BaF_2	Si	Lubig 等(1990)
$CoSi_2$	Si	Luo 等(1991 a)
RuO_2	Si	Jia 和 Anderson(1990)
MgO	GaAs	Fork 等(1991); Chang 等(1992)
CeO_2	Si	Luo 等(1991 b)

• p. 798 •

衬底材料对目前考虑的许多应用起无源电的作用,而相互扩散入其中并不影响它的性能。可是,在可能的半导体/超导体混合器件和结构范围内,物质的相互扩散能引起半导体电传输的退化和对超导输运性质产生不利影响。对于这种类型的应用,缓冲层除了提供外延膜生长的模板外,还必须充当相互扩散势垒。Chang 等(1991)介绍了相互扩散引起退化的很灵敏试验。他们从位于不同深度 GaAs 衬底的 GaAs/AlAs 量子陷阱,在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$沉淀后观察发光光谱的变化。通过表面下不同深度不同能量的定位量子陷阱,他们研究光谱中各峰的移动和变宽能监测相互扩散深度。在其后的工作中,证明 Si_3N_4 和 MgO 缓冲层在防止半导体以及超导转变温度退化中有效(Tseng 等,1992)。GaAs/MgO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$异结构的横截面示于图 15-26。

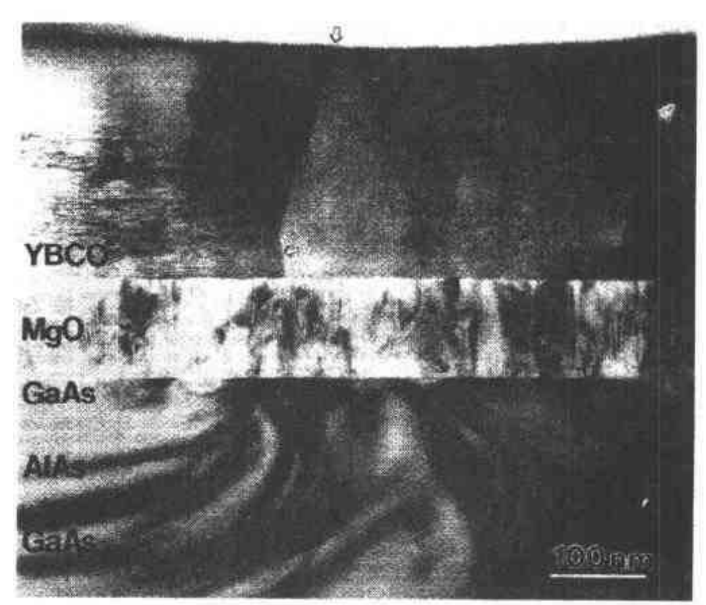


图 15-26　生长在外延 MgO 缓冲的 GaAs 衬底上的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$膜横截面的透射电子显微照片。箭头表示铜酸盐膜中的低角度晶界(获 M. De Graef 准许的显微照片)

寻求合适缓冲层的探索工作对生长高质量氧化物超导体而言有未予计到的益处。到目前为止,不能在导电薄膜上生长单晶铁电膜,因而未能生长高质量抗老化和电学上可换向的完整铁电体薄膜。可是,Ramesh 等(1991)用在单晶衬底上生长 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 和 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 外延薄膜作为缓冲层的方法,能生长有和单晶可比较的对称磁滞回线和剩余极化的 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 铁电膜。因为 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$和 $Bi_2Sr_2CaCuO_8$ 膜正常态电性质适于用作电极材料,所以简单的

晶格匹配的外延铁电膜/电极结构现已可用。

15.5.4 多层膜

• p. 799 •

外延超导膜生长和在外延缓冲层模板上生长，使超导体和绝缘体多层生长法得到发展。有些是受探索近程耦合效应的愿望所激励。例如，$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$系的超晶格表明它们的输运性质随着层的厚度而有规则变化(Triscone 等，1990)。可是，许多工作也已倾向于制造二维 Josephson 连接的器件结构。这些应用需要大面积、无缺陷、介质厚度近似等于相干长度的超导体-电介质-超导体层，以得到相当大的、通过绝缘层的隧道电流(有趣地注意到，鉴别合适的电介质和其后为重复生长必须发展的技术，是发展铌基和铅基 Josephson 连接方法中必须克服的关键障碍)。许多研究表明能生产三层膜，例如，Boikov 等(1991)报道的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/NdGaO_3/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$膜，但迄今生产的电介质膜仍不够薄或无缺陷以形成真正的二维连接。因为这些困难和边或台阶 Josephson 连接几何对于制造技术而言较简单的事实，所以后面的连接已成为大多数已做的多层结构的核心。

作为一个例子，已做成多层超导量子干涉器(SQUID)，它是由缓冲层外延时局部变化产生的人造晶界上形成边连接为基础的[图 15-27(a)]。在创造这种新结构时，Char 等(1991a,b)使 MgO 和 $SrTiO_3$ 与 R-面蓝宝石有不同的外延关系，这样，其后沉淀的 $SrTiO_3$ 和 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$层保持那种外延。他们所用的制造步骤次序是：首先把 MgO 种子层沉淀在蓝宝石衬底上，提花 MgO 并用蚀刻移去一半 MgO 膜，沉淀 $SrTiO_3$ 在留下的 MgO 种子和暴露的兰宝石上，然后，最后沉淀 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$膜在 $SrTiO_3$ 缓冲层上。$SrTiO_3$ 膜用 45°晶界分隔的两种不同取向来生长，并充当 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$生长的模板。发现在生长面内的外延关系是

$$[1120]Al_2O_3 /\!/ [110]SrTiO_3 /\!/ [001]YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$$

和

$$[1120]Al_2O_3 /\!/ [100]MgO /\!/ [100]SrTiO_3 /\!/ [001]YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$$

这个过程后来已扩展到许多衬底上，形成双晶体连接和制造多层完整的 SQUID。一个例子示意于图 15-27(b)，对于一个涂有 $SrTiO_3$ 的氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)衬底，在 MgO 种子层上形成 CeO_2 缓冲层，再在上面生长 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$膜(Rosner 等，1992)。在这种结构中，CeO_2，$PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$(PBCO)和 $SrTiO_3$ 作为缓冲层，而较低的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$(YBCO)层是导电体。这个例子说明现在制造多层膜时采用先进技术所达到的水平，包括用光刻技术来确定连接和垂直结合的位置，并也用在氧化物作为电介质、导体和超导体的整体结构内。

• p. 800 •

15.5.5 临界厚度

目前有两种表面上不同的现象防止厚的氧化物超导体单晶膜生长。一种是由生长和热膨胀不匹配应力引起的膜的微裂纹现象。另一种是观察到超过一定厚度时不能保持生长膜的外延生长和成核时晶粒具有不同结晶学取向。这是和半导体生长不同的，后者可以

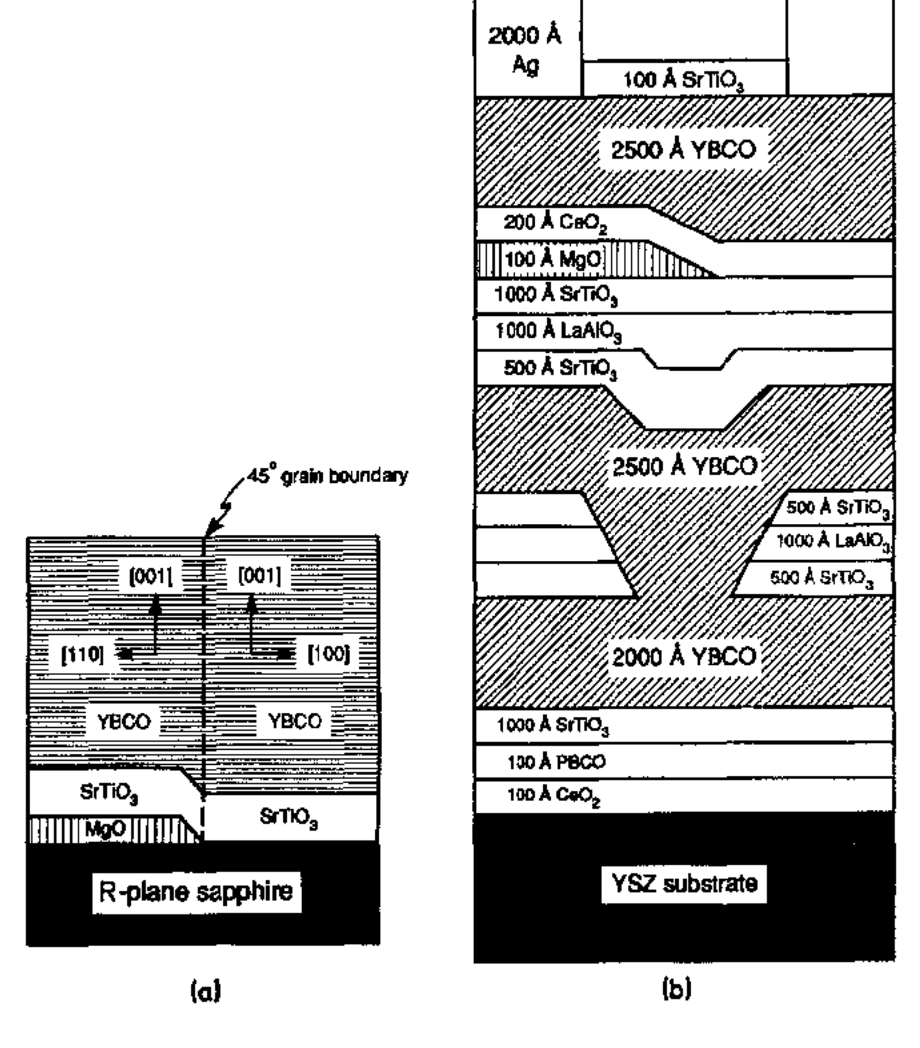


图 15-27 在每个台阶边上外延生长形成晶界的基础上两个不同器件结构的横截面示意图。(a)在蓝宝石上 MgO 层的边外延生长的 $SrTiO_3$ 层的台阶边上，在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$(YBCO)层中的连接。(b)越过一系列电介质层、导体和基面，由几种氧化物在 YBCO 上层连续的外延生长形成连接而制成的多层整体 SQUID(获 Conductus 有限公司准许的图)

形成选择的生长变体成核，但很少有完全新取向。虽然临界外延厚度的观察有许多文献证明(例如，参看 Carim 等，1991)，但其原因了解得极少。在某些情况下，似乎是新晶粒在上表面成核的结果。在另一些情况下，可以是不能控制和保持局部组成或生长条件而导致再成核。

• p. 801 •

由生长和不匹配应力引起的薄膜微裂纹是制造薄膜结构的长期障碍。常使单晶膜厚度受到限制。在氧化物超导体中，微裂纹不仅阻碍电流传输而且能阻止膜生长至相应于磁穿透深度的厚度，对 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$而言一般为 0.15μm。已报导，微裂纹出现在激光融化 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 膜的生长中(Olsson 等，1991)，铋酸盐膜中(Enomoto 等，1989)和 Ba_{1-x}

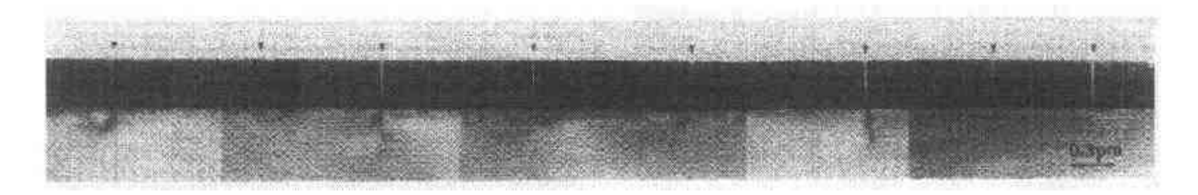


图 15-28 生长在[100]$SrTiO_3$衬底上的$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$外延膜的横截面的透射电子显微照片。膜厚度超过临界厚度，和微裂纹（箭头所示）在近似等距离间隔生成（获 E. Olsson 准许的显微照片）

K_xBiO_3 膜的分子束外延(MBE)生长时(Hellman 等,1991)。图 15-28 表示生长在[110]$SrTiO_3$ 衬底上的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$外延膜的横截面，在图中能见到特别明显的薄膜微裂纹例子。氧化物超导体生长的罕见特性是与衬底热膨胀不匹配和组成变化（例如氧化时）都能产生膜应力。在[100]MgO 上的[100]取向 $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ 膜的情况下，晶格不匹配约为 1.4%，小于膜氧化冷却时产生的应力。$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$在四方到正交相转变时有近似 3%的体积变化（见图 15-24)(Nakahara 等,1989)。尽管这种大的应变，在一个至今已做的超导膜微裂纹综合研究中(Olsson et al.,1991)发现，由于从沉淀温度冷却时和衬底热膨胀不匹配而使生长应力占优势。根据残余张力下薄膜裂纹的线弹性断裂力学分析结果，微裂纹间距 λ 与膜厚度 t 和膜应力 σ 有关，并由下列方程给出：

$$\lambda = 5.63(K_f/\sigma)t^{1/2}$$

式中，K_f 是膜的抗裂强度。

在 Olsson 等(1991)的工作中，发现生长在[110]$SrTiO_3$ 衬底上的(110)$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$膜中，微裂纹间距在一定的膜厚度范围内服从这种函数关系，如图 15-29 所示。从断裂力学分析所做的另一个预言，是存在一个临界厚度 t_{crit}，低于此值则能量上不利于产生裂纹。这个厚度(Olsson 等,1991)为

$$t_{crit} = 0.5(K_f/\sigma)^2$$

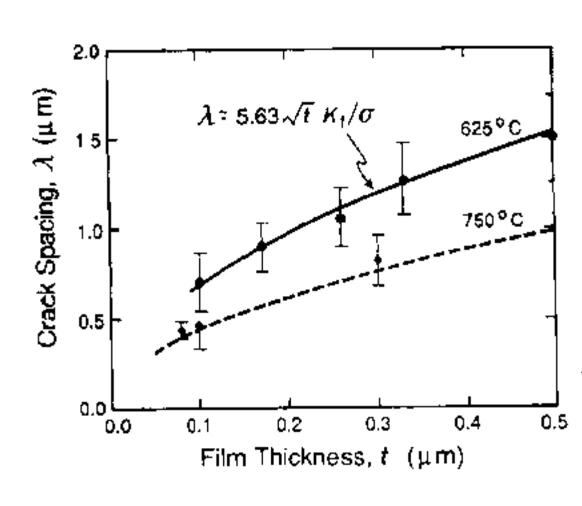


图 15-29 在两个沉积温度时生长在[110]$SrTiO_3$上的$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$外延膜微裂纹间距的计算值和测量值与膜厚度关系的比较。——和- -分别表示 625℃和 750℃时的计算值。而●和◆分别表示相应的实验值（根据 Olsson 等,1991）

再次从 Olsson 等(1991)的工作中提取实验数据表明，厚度小于计算值 t_{crit}（在 600℃时沉积膜为 0.1μm)的膜不含微裂纹，而在 t_{crit} 以上的膜有微裂纹[作为旁白，有趣地注意到，虽然在这几年中在陶瓷材料中很难清楚地观察微裂纹，但在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$膜中的微裂纹可通过 TEM 和在溴/乙醇中腐蚀后用扫描电子显微镜(SEM)法观察]。

15.5.6 表面电阻

因为超导膜在微波频率的电阻大大低于正常的金属导体，所以它们在无源的微波应用中可能有用。结果所得的品质因数事实上较高，因而频率选择性较大。而且因为氧化物超导体的超导能隙大于常规超导体，所以截止频率相应较高。迄今得到的结果表

明，最好的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$和铊基铜酸盐膜的表面电阻接近于 Mattis-Bardeen(1958)理论在近 T_c 温度时的预示，但在较低温度时电阻与温度无关，而不是随温度降低呈指数变化（见图 15-30)(常规金属超导体也出现和它们表面处理有关的剩余电阻，但一般是低得多的值和仅在低得多的温度才明显)。Piel 和 Muller (1991)搜集了不同类型和不同实验室测定的各 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$样品的结果进行比较。从数据（图 15-31)看来，显然无织构的多晶材料的损耗比有向的外延膜高得多。这表明在某些迄今未确定的方法中，损耗与组成不均匀性和穿过晶界不良的耦合有关。虽然还必须详细证实，但似乎 RF 性质和 DC 性质之间有关联，表明不良的 RF 的起因和 DC 性质有关。例如，Young 等(1991)已指明，高的 RF 品质因数 Q 值和高的超导转变温度及高的临界电流密度有关。一种可能的解释是，RF 损耗由穿过晶界的弱耦合控制，并且附加阻抗反比于边界的 I_cR 乘积和晶粒尺寸(Hylton 和 Beasley,1989)。

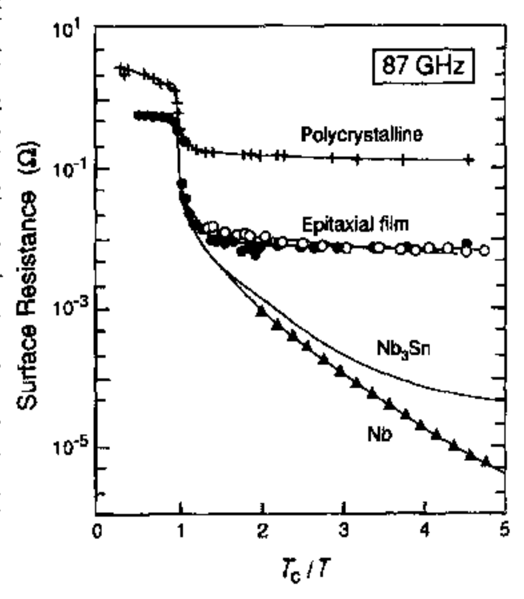


图 15-30 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$多晶和(两)外延膜在 87GHz 时的表面电阻和温度的关系。也画出超导铌和 Nb_3Sn 的相应数据以作比较(根据 Piel 和 Miller,1991)

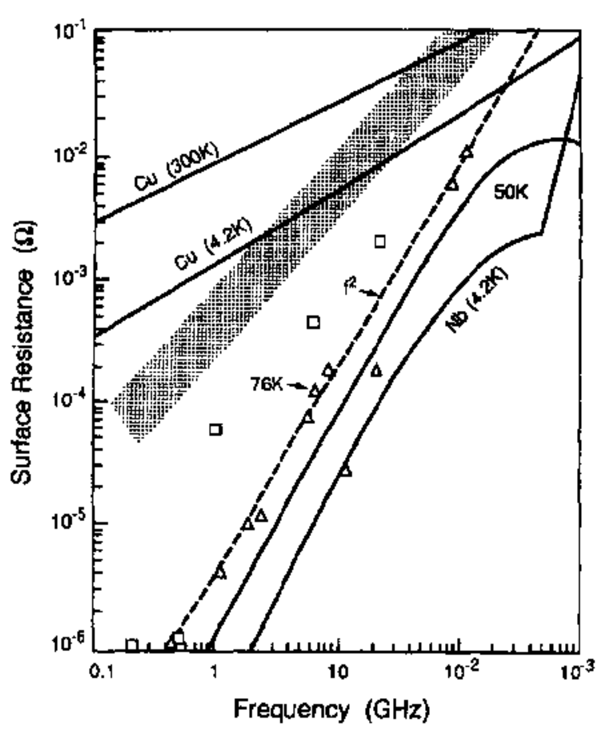


图 15-31 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$多晶和外延薄膜在 77K 时表面电阻和频率 f 的关系，与铌和铜的相应数据进行比较。不同实验室对多晶样品的结果落在阴影区内。△数据是对外延薄膜而言：连续曲线表示在 50K 时外延材料的数据(根据 Piel 和 Muller,1991 和 Halbritter,1990 的数据画出)

• p. 803 •

15.6 多晶材料

发现超导铜酸盐后不久，就发现多晶型输运临界电流密度实质上低于单晶和外延薄膜。而且，甚至相对小的磁场使多晶材料输运临界电流密度减小更多。上述特性严重地限制了多晶材料大规模应用的可能性，目前认为这是所有铜酸盐超导体的特性。也报道这是多晶 $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ 样品的特性(Takagi 等,1990)。这种行为和金属超导体由畸变过程引入界面，尤其是引入晶界而增加磁通钉扎，因而增加输运临界电流密度形成明显对比。的确，在引入磁通钉扎中心前，许多金属超导体的充分退火的单晶有很低的输运

· p. 804 ·

临界电流密度(Campbell 和 Evetts,1972)。结果日益清楚的是,多晶铜酸盐超导体的许多输运性质和磁性质与“颗粒状”超导体(即材料由阻止电流流动的固有边界分隔的超导颗粒所组成)密切相关。在这样的超导体中,低场行为由晶间屏蔽电流控制;而在较高场,晶粒彼此去偶,并且磁化强度基本上完全由晶内电流所产生(Clem,1988)。到目前为止,仅在两相材料中观察到颗粒超导性,例如,氧化的铝膜或含有氧化铅的铅膜(Deutscher,1984),而在纯相材料中没有观察到。这里值得注意的是,也已报道在 PbMoS 的块状多晶样品中的颗粒状行为。作者(Cattani 等,1991)主张,颗粒行为是材料中很短的相干长度和存在氧污染的结果。

因为可达到的临界电流最大值依赖于晶粒间超导耦合强度,所以多晶铜酸盐超导体的颗粒状行为严重限制了其大规模应用。许多关于晶粒间耦合的弱连接特性仍需证实,而对于 Josephson 型耦合,希望耦合强度随温度降低而增加。这表明随着温度降低,颗粒状行为变得较不显著。理由可以是:在 4.2K 时,在 2-和 3-层铋超导体中弱连接行为较不明显,和在大磁场中适当织构后的材料能保持高临界电流(Tenbrink 等,1990;Jin 等,1990;Sato 等,1991)。颗粒超导性行为的进一步后果,是许多超导性似乎显示“玻璃”型行为(时间依赖性,例如磁通蠕动,本身不是玻璃行为的规定特征,虽然它们有时是它的象征)。铜酸盐超导体中玻璃行为的第一个证据来自 La－Ba－Cu－O 陶瓷的磁化率测量(Müler 等,1987),表明在零场冷却后,而不在一个场中冷却后,磁化率随时间衰退。随后的测量表明,在不可逆线之上而不在不可逆线之下观察到这种时间依赖性。

15.6.1 微结构效应

· p. 805 ·

在多晶材料中,有许多因素限制可达到的临界电流密度(见 Clarke 等,1989 的评论)。它们是结晶学各向异性热膨胀形成的微裂纹及第二相特别是晶粒间相、晶界和孪晶界的存在(图 15-32)。使晶粒定向排列或使晶粒尺寸小于微裂纹临界晶粒尺寸都能避免微裂纹(Shaw 等,1989)。相似地,仔细控制组成能避免第二相的生成(Clarke 等,1989)。在烧结而成的材料中,合适控制陶瓷工艺过程也能在晶界避免可能剩余的未分解碳酸盐(Shaw 等,1990)。可是,即使严格控制所有工艺步骤后,仍留下结晶学取向错误的晶界。这些晶界特别值得注意,因为可以认为它们是晶粒间弱连接耦合的主要来源。

由于氧化物超导体各向异性的晶体结构和已知的电磁性各向异性,所以增加晶粒间整体耦合的一种经验方法必须是使一个晶粒的 *ab* 面和下一晶粒匹配的织构材料。后来对结晶学错误取向有关的各晶界测量的结果也确认了这种方法的根据(见下面)。对薄膜和块状样品已探索多种织构工艺。对于块状材料,包括磁取向(Tkaczyk 和 Lay,1990;Seuntjens 和 Larbalestier,1990),烧结锻造法(或单向压力),滚压和再退火的结合(Osamura 等,1991),或在温度梯度下或在磁场下的熔体生长(Murakami 等,1989;Jin 等,1988;Salama 等,1989)。作为一个例子,在磁取向方法中(Arendt 等,1988),把小的粉体颗粒放在磁场影响下的液体中,用磁场和正常态磁化率的有向性使粒子定向而制取有一定取向的烧结陶瓷(Livingston 等,1988)。液体蒸发后留下的粉块进行烧结,得到性能高度有向的织构陶瓷(Ekin 等,1987;Tkaczyk 和 Lay,1990)。

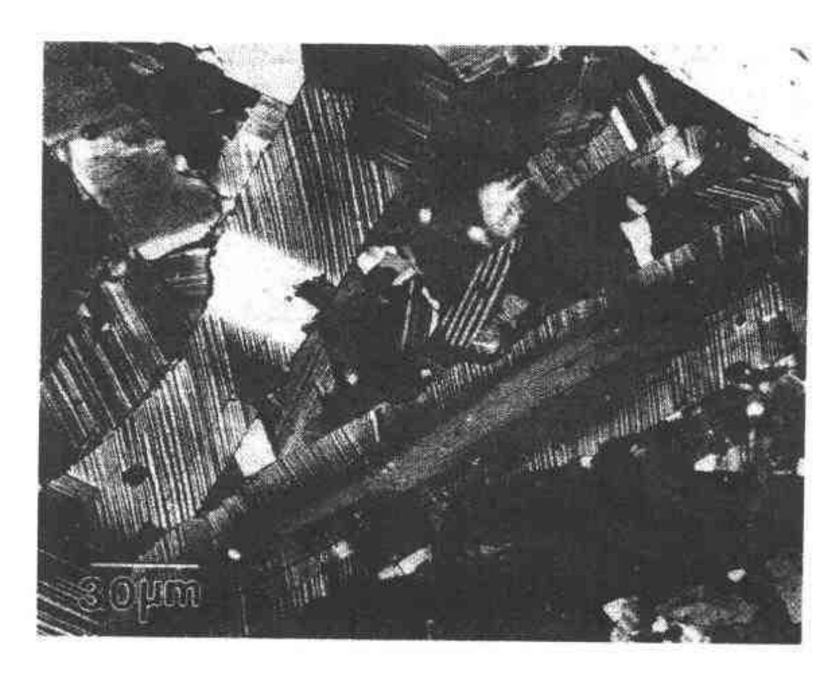


图 15-32　烧结制备的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$多晶样品的光学显微照片。显微照片说明在多晶材料中可能存在的微结构特性的变化，包括晶界、孪晶、第二相和微裂纹(获 T. M. Shaw 准许的显微照片)

• p. 806 •

从实际观点出发，至今织构陶瓷的电流密度相当令人失望，在 4.2K 时在 1T 的磁场中一般小于 2000A/cm²，同时 J_c 随着磁场而呈现出颗粒性特有的急速下降。Ekin 等(1989，1990)指出有两种状况出现下降。在很低的磁场中，J_c 与磁场无关，直到晶粒间耦合破裂值(<1mT)时临界电流突然下降为止。在中间状况，临界电流密度几乎与场无关，仅在达到晶粒的上临界场(在很高场)时再下降和接近于零。Ekin 等(1989)对 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$，$Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{10}$(正常组成)和 $Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O$ 样品进行了测量，某些数据示于图 15-33。在中间状况，材料行为强烈滞后，不仅依赖于磁场值，也取决于它以前的历史(McHenry 等，1988)。这些和其它有关结果一起表明，至少在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$材料中，织构还未达到移去弱连接所必需的长度。2-和 3-层铋铜酸盐用严重形变(在银管中)和熔融织构法达到较大成功，虽然由于热激活磁通移动，在约 20K 以上的电流密度是小的。这种成功的微结构原因不清楚，但呈现在这些材料中的弱连接显然比在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中有利。

在较高温，在多晶材料中不存在真正的零电阻态(Worthington 等，1991)。这个结论是以高灵敏度电流-电压测量为基础的，V-I 图的曲线变化表明，零电阻态只能在 H-T 图中作者称之为“玻璃转变”线以下。对外延薄膜也得到相似结果(Koch 等，1989)，虽然它们形成不同的玻璃转变线。

15.6.2　穿过单个晶界的电流密度

正如上面所提到的，已认为晶界是 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中颗粒性的主要来源(Dimos 等，1990；Babcock 等，1990)。已得到相似的间接证据，即包括立方 $BaK_{1-x}Bi_xO_3$ 化合物在内

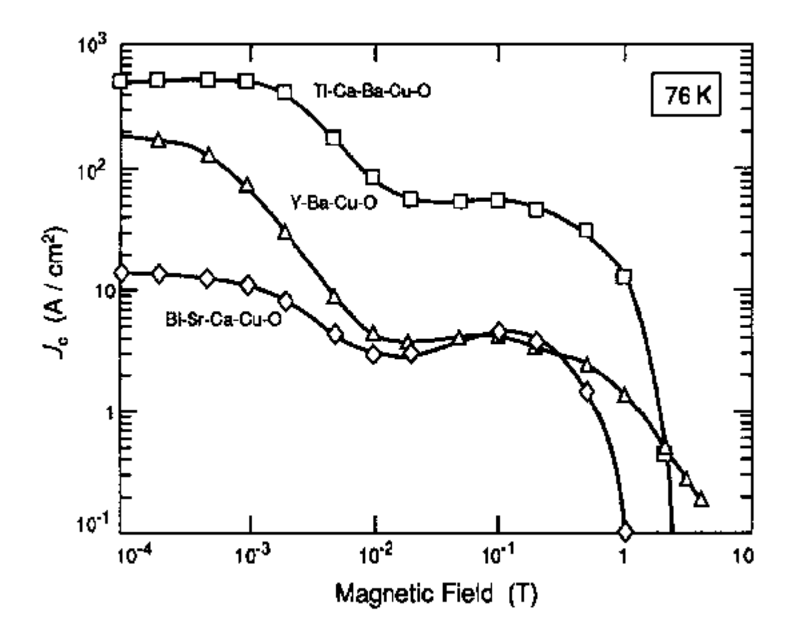


图 15-33 对三种多晶氧化物超导体在 76K 时测量的临界电流密度与磁场的关系。三者都显示双台阶行为，在低场（由于弱连接破坏）时而明显下降，一个平台和然后在高场进一步下降，后者归因于磁通流动（根据 Ekin 等，1989）

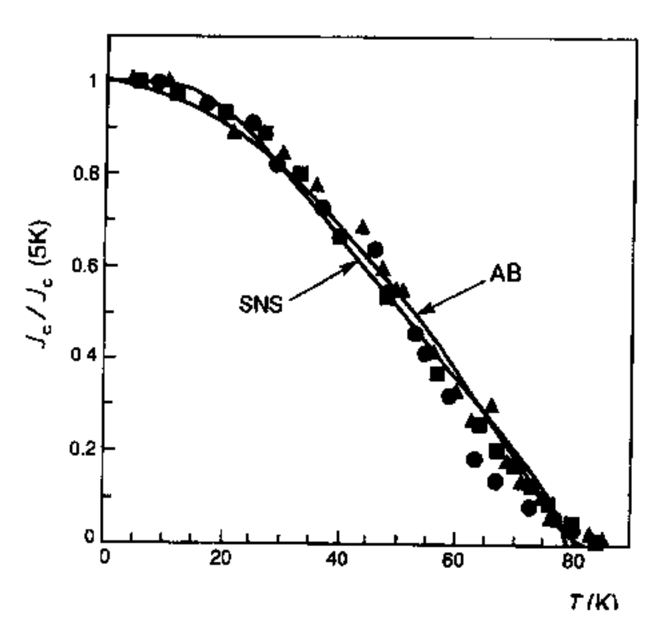


图 15-34 在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中对不同晶界（GBs）测定的标准临界电流密度和温度的关系。■5°结晶学错误取向的晶界，●10°结晶学错误取向的晶界，和▲15°结晶学错误取向的晶界。AB 和 SNS 曲线分别指 Ambegaokar 和 Baratoff（1963）模型及Likharev（1979）模型（获准许从Dimos 等，1990 复制）

的其它氧化物超导体中颗粒性的起因也是晶界。Dimos 等（1990）报道了 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中晶界弱连接行为的最有趣的实验。用平板印刷法把四极导线放在样板薄膜双晶体中单个晶界的两边，再穿过该晶界，就能直接测量穿过晶界的耦合。他们发现，所有最小错误取向的晶界行为像超导弱连接，与温度的关系接近于超导体-正常态-超导体（SNS）模型所预示的那样，即其弱连接宽度可以和相干长度相比较（Ambegaokar 和 Baratoff，1963；Likharev，1979）（图 15-34）。作为弱连接行为的进一步证据，Dimos 等（1990）指出，晶界临界电流对小磁场极端灵敏，而当场方向反转时也显示滞后。而且，这些工作者发现穿过晶界的错误取向角决定了穿过晶界的 J_c 值对晶内 J_c 值之比。各种结晶学错误

取向的数据示于图15-35。晶界性质(即是否扭曲或倾斜)似乎对临界电流特性影响很小,所以他们断定错误取向角是决定弱连接行为的主要参数。

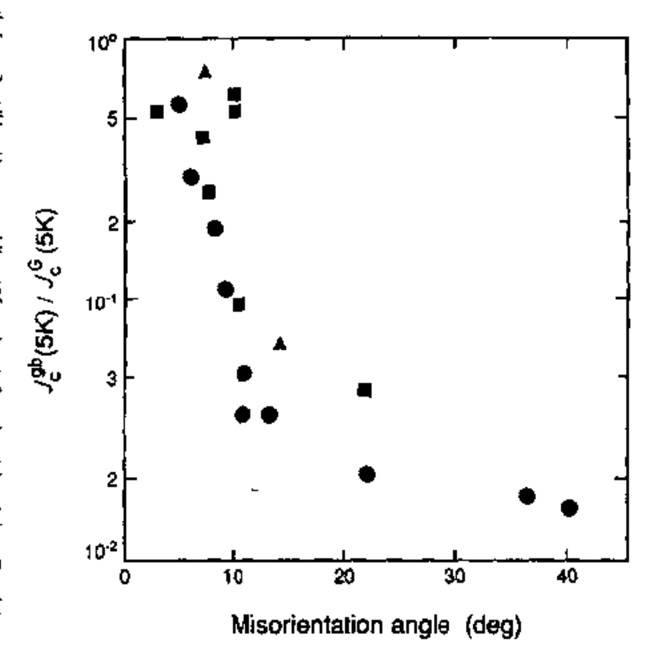


图 15-35　$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$在 5K 测量的穿过各晶界的临界电流密度和总结晶学错误取向的关系。临界电流密度 J_c^{gb} 用晶界两边的晶内临界电流密度 J_c^G 校正。●在(001)附近倾斜,■在(100)附近倾斜,和▲围绕(100)扭曲(根据 Dimos 等,1990)

可是,Chan 等(1989)和 Shin 等(1990)对 MgO 衬底上的多晶(但织构的)$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$薄膜的输运临界电流测量表明,也存在不阻止电流流动的晶界,但处于争论中的特殊晶界尚未确定。从熔融生长的大块双晶体的临界电流密度测量也有相似的发现(Babcock 等,1990)。另外,除了偶然的晶界外,大块双晶体晶界的一般特性很像 Dimos 等(1990)的薄膜双晶体。

· p. 808 ·

现在已有很多关于单个晶界电性和超导性的报道。除了 Dimos 等(1990)的发现外,Russek 等(1990)和 Char 等(1991a,b)已系统地测量了晶界电流-电压($I-V$)特性。他们发现,低临界电流密度晶界有相似于理想电阻并联连接(RSJ)的 $I-V$ 特性,而较高电流密度晶界与一维磁通蠕动和磁通流动所期望的近似。人们发现,对所有晶界,其临界电流密度与穿过晶界的电阻性电压(即 I_cR_n 乘积)成正比。这种关系的一个例子是生长在 MgO 衬底上的膜中发现的倾斜晶界,已示于图 15-36 中(Moeckly 等,1993)。这和常规的 Josephson 连接性质不同,后者的临界电流密度 J_c 和 I_cR_n 乘积无关。另外,跨过约两个数量级($10^{-1}-10$mV)的 I_cR_n 乘积实际值大都比正常的超导体-绝缘体-超导体连接所测量的小得多,表明晶界由弱连接区(微桥)所组成,后者被厚度大于相干长度的大绝缘区所隔开

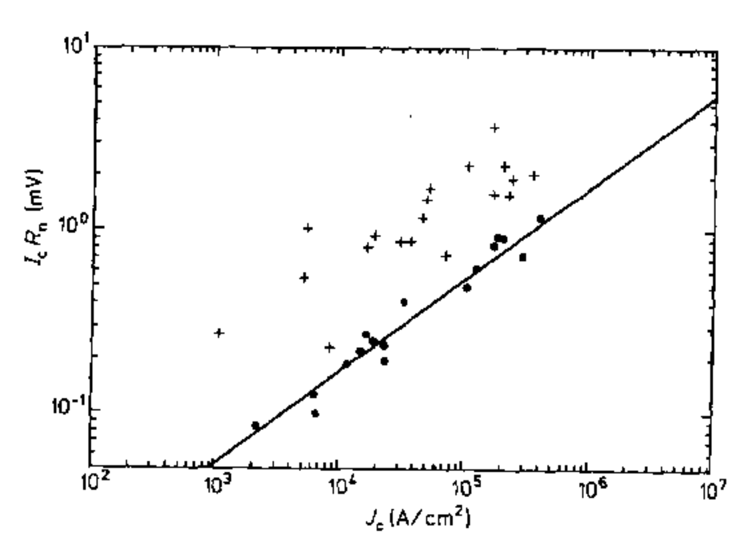


图 15-36　穿过 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$外延薄膜中倾斜晶界的输运临界电流密度和相应的 I_cR 乘积之间的关系。●45°倾斜晶界,+27°倾斜晶界(加其它)。实线相应于 0.5 的斜率,表示 $I_cR\infty J_c^{1/2}$(根据 Moeckly 等,1993)

(Russek 等,1990;Halbritter,1990)。

Eom 等(1991)提出电流仅在 Cu－O 面中流动的强晶界模型。晶粒围绕〈100〉或〈010〉轴扭曲的晶界形成如下的结构,即一个晶粒上的每个 Cu－O 面和其它晶粒中的其它 Cu－O 面有许多接触点,因此总是利用沿 *ab* 方向的较长的相干长度。如果样品中不存在其它晶界,那末电流也不必沿相干长度最短的 *C* 轴输送。

• p. 809 •

很难找到晶界弱连接行为的微结构原因。除了在陶瓷样品中某种晶界明显存在第二相外,其晶界似乎是相似于其它结晶材料。在熔融生长的双晶体中结晶学错误取向的研究表明,相似于立方材料的相同位置晶格的角度错误取向优先选择(Smith 等,1988)。也如期望的那样,观察到晶界位错(Chisholm 和 Smith,1989)。对穿过晶界的不良耦合已提出两种几何解释。一种是在晶界位错附近的局部应变场降低位错相邻地区的超导偶电位。临界电流密度与角度关系的自然解释是:当错误取向增加时,正如具有超导性的面积分数减小那样,位错间距也减小。虽然和图 15-35 的角度关系数据没矛盾,但磁场关系表明弱连接沿晶界分布不均匀,这和基于位错模型提出的有规则且相当小(即纳米)的间距的论点不相同。第二个几何模型是由 Zhu 等(1991)提出的,认为在晶界氧浓度减小。因为 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的晶格参数依赖于氧含量,所以晶界相同位置晶格也必须随氧含量变化。Zhu 等(1991)指出,为了降低晶界能,晶界氧化学计量将变化。这样一种变化又将改变晶界的超导性质。

• p. 810 •

Babcock 和 Larbalestier(1989)对纳米级多晶材料进行定量微分析表明,晶界大多是“清洁的”,但不仅穿过晶界而且也沿着晶界长度的化学计量有变化。可是,难以与 TEM 中的微分析联系起来,后者的空间分辨率是超导相干长度(近似 1nm)量级。1nm 的分辨率是现有显微镜的极限,在纳米探针中的功率密度是巨大的,同时位移毁坏的阈能尤其对氧原子是接近于电子束能。然而近来例如由 Zhu 等(1991)用电子能量损失能谱学对小到约 1nm 的区域进行微分析表明,氧缺陷(在研究的晶界)是和已知超导性质对氧浓度的灵敏度相一致的。

在其它三个实验中进一步暗示在确定可达到的临界电流密度时氧的重要作用。首先,Kawasaki 等(1991)在臭氧中退火薄膜双晶体,表明晶界临界电流密度增加。临界电流密度随时间减小可能与退火处理引入的附加氧的失去有关。Larbalestier 等(1991)也发现临界电流密度对氧化处理的强烈依赖关系。在第三个实验中,发现正常态(在 300K)穿过晶界的高电流密度会影响超导态输运临界电流密度(Moeckly 等,1993)。发现了一个电迁移阈,低于阈值则穿过晶界的临界电流密度增加,而高于阈值则减少。正常态电流的影响归因于氧的电迁移,高于阈值会使晶界附近的氧离子无序。

15.6.3 模型

如上所述,氧化物超导体的许多宏观性质是和颗粒超导体一致的。而且,单个晶界行为像超导弱连接的事实证明采用颗粒超导体模型是正确的,按此模型,假定晶内超导波函数为常数,而每个晶粒与邻近晶粒呈弱耦合。Clem(1988)引入简单的连续区模型来阐述铜酸盐中的颗粒性,并和晶内结晶学各向异性一起,用它来计算某些磁性质。同样,

Halbritter(1990)考虑颗粒超导体的高频性质，并用相同的模型从实验数据推演弱连接密度和它们的临界场。

· p. 811 ·

在这些连续区方法中，假定一个晶粒与邻近晶粒间的耦合像每个晶粒的性质那样是常数。实际上对任何氧化物超导体，特别是用陶瓷方法所做的这些，晶界、晶粒形状、结晶学取向、织构和相互耦合的拓扑学性质有很大的可变性。期望这些可变性对穿透性的影响有最大效果，例如输运临界电流密度，而对空间平均性质影响较小。因此，需要较完善的模型来研究材料参数例如显微结构和织构的变化是如何影响超导性质的。这种模型之一由 Jesephson 连接网络组成，从一个结到另一个结的耦合是可变化的，这只是为了表示例如晶粒间弱连接耦合的可变性。这种方法已由实验结果证实，即在许多情况下，晶界的 $I-V$ 特性相似于理想的电阻性并联的 Josephson 连接(McCumber，1968；Stewart，1968)。如果每个晶界用单个 Josephson 连接表示，那末 Josephson 连接阵表示晶粒结构的对偶(Nichols 和 Clarke，1991)，因此形成物理微结构和 Josephson 连接阵之间的关系。

有两个小组探索输运临界电流密度和晶界错误取向的关系(Mannhart 和 Tsuei，1989；Nichols 和 Clarke，1991)。Mannhart 和 Tsuei 假定 Josephson 连接混乱网络，并对隧道电流用拓扑约束估计临界电流的上下限。他们用这种方法能在晶粒混乱分布的基础上预示多晶纤维的临界电流密度与平均晶粒尺寸的关系(图15-37)。Nichols 和 Clarke (1991)所用方法则假定有规则晶格 Josephson 连接，但晶粒的取向是混乱的。然后他们用 Dimos 等(1990)的实验结果，根据计算出的邻近晶粒间不一致取向，确定每个连接中 Josephson 耦合的值。再计算通过每个表示为电阻性并联连接的连接阵电流以决定临界电流密度。两种方法的重要结果是：多晶材料的临界电流密度不必和晶界相同，和用织构法能达到高于晶界平均临界电流密度的值。这个结论的物理基础的：运送较高电流的晶界能在低临界电流密度晶界附近分路过剩的电流。如果晶界作为限制电流的开关，而不是作为 Josephson 连接，即如果忽视穿过连接的超电流相，也将是这种情况。

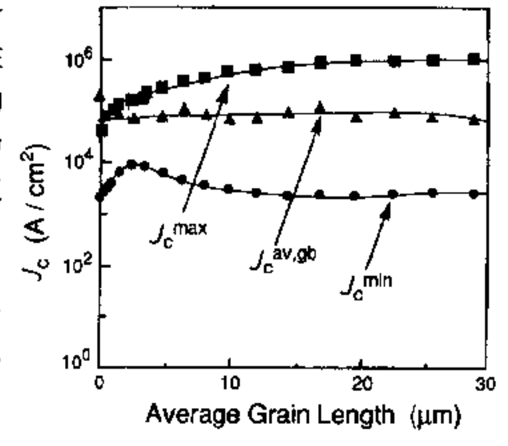


图 15-37 氧化物超导体多晶纤维计算的临界电流密度最大值和最小值与平均晶粒尺寸的关系(假定晶粒是 Josephson 连接耦合)。由"铅并形"晶粒组成的纤维直径为 2μm，且任一晶界的最大临界电流密度是 10^6A/cm^2。数据点相应于计算值，而曲线是为了有助于观察而通过这些点画出的(根据 Mannhart 和 Tsuei，1989)

· p. 812 ·

希望把多晶材料的超导性质模型化，并和材料性质联系起来，这将变得日益重要。并开始使这些材料为临界电流应用而作进一步发展。除了连续区模型外，还有如颗粒超导体的 Clem 模型(Clem，1988)，它是 Josephson 和超导网络模型的丰富文献，后者是最近 10 年中探索的，仍用来设计材料。也包括处理无序对网络穿透和磁性质的影响的模型(de Gennes，1981；Alexander，1983)。和表示自旋玻璃行为的弱耦合超导簇的磁响应的颗粒模型(Ebner 和 Stroud，1985；Morgenstern 等，1987)。

15.7 参考文献

Alexander, S. (1983), *Phys. Rev. B 27*, 1541.

Als-Nielsen, J., Andersen, N. H., Broholm, C., Clausen, K. N., Lebech, B., Nielsen, M., Poulsen, H. F. (1989), *IEEE Trans. Mag. 25*, 2254.

Ambegaokar, V., Baratoff, A. (1963), *Phys. Rev. Lett. 10*, 486.

Arendt, R. H., Gaddipati, A. R., Garbauskas, M. F., Hall, E. L, Hart, H. R., Lay, K. W., Livingston, J. D., Luborski, F. E. (1988), *Proc. Mater. Res. Soc. 99*, 203.

Aselage, T. L., Voigtand, J. A., Keefer, K. D. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 3345.

Babcock, S. E., Larbalestier, D. C. (1989), *Appl. Phys. Lett. 55*, 393.

Babcock, S. E., Cai, X. Y., Kaiser, D. L., Larbalestier, D. C. (1990), *Nature 347*, 167.

Bauhofer, W., Biberacher, W., Geyenheim, B., Joss, W., Kremer, R. K., Mattausch, H. J., Müller, A. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 2520.

Bean, C. P. (1962), *Phys. Rev. Lett. 8*, 260.

Bednorz, J. G., Müller, K. A. (1986), *Z. Phys. B 64*, 189.

Beyers, R., Ahn, B. T. (1991), *Annu. Rev. Mater. Sci. 21*, 335.

Beyers, R., Shaw, T. M. (1989), *Solid State Phys. 42*, 135.

Beyers, R., Ahn, B. T., Gorman, G., Lee, V. Y., Parin, S. S. P., Ramirez, M. L., Roche, K. P., Vasquez, J. E., Gur, T. M., Huggins, R. A. (1989), *Nature 340*, 619.

Boikov, Yu., Brorsson, G., Claeson, T., Ivanov, Z. G. (1991), *Appl. Phys. Lett. 59*, 2602.

Bormann, R., Nolting, J. (1989), *Appl. Phys. Lett. 54*, 2148.

Burton, W. K., Cabrera, N., Frank, F. C. (1951), *Phil. Trans. R. Soc. A 243* 299.

Campbell, A. M., Evetts, J. E. (1972), *Critical Currents in Superconductors*. London: Taylor and Francis.

Carim, A. H., Basu, S. N., Muenchausen, R. E. (1991), *Appl. Phys. Lett. 58*, 871.

Cattani, D., Cors, J., Decroux, M., Fischer, O. (1991), *IEEE Trans. Mag. 27*, 950.

Cava, R. J., van Dover, R. B., Batlogg, B., Rietman, E. A. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 408.

Cava, R. J., Batlogg, B., Krajewski, J. J., Farrow, R., Rupp, L. W., White, A. E., Short, K., Peck, W. F., Kometani, T. (1988), *Nature 332*, 814.

Cava, R. J., Batlogg, B., van Dover, R. B., Krajewski, J. J., Waszczak, J. V., Fleming, R. M., Peck, W. F., Rupp, L. W., Marsh, P., James, A. C. W. P., Schneemeyer, L. F. (1990), *Nature 345*, 602.

Ceder, G., Asta, M., de Fontaine, D. (1991), *Physica C 177*, 106.

Chan, S.-W., Hwang, D. M. Nazar, L. (1989), *J. Appl. Phys. 65*, 4719.

Chang, L. D., Tseng, M. Z. Samoska, L. A., O'Shea, J. J., Li, Y. J., Caine, E. J., Hu, E. L., Petroff, P. M., Kroemer, H. (1991), *J. Appl. Phys. 70*, 5180.

Chang, L. D., Tseng, M. Z., Fork, D. K., Hu, E. L. (1992), *Appl. Phys. Lett. 60*, 1753.

Char, K., Colclough, M. S., Garrison, S M., Newman, N., Zaharchuk. G. (1991 a), *Appl. Phys. Lett. 59*, 733.

Char, K., Colcough, M. S., Lee, L. P., Zaharchuk, G. (1991 b), *Appl. Phys. Lett. 59*, 2177.

Cheetham, A. K., Chippindale, A. M., Hibble, S. J. (1988), *Nature 333*, 21.

Cheetham, A. K., Chippindale, A. M., Hibble, S. J., Woodley, C. J. (1989), *Phase Transitions 19*, 223.

Chevrel, R., Sergent, M., Prigent, J. (1971), *J. Solid State Chem. 3*, 515.

Chippindale, A. M., Hibble, S. J., Hrijac, U. J., Cowey, L., Bagguley, D. M. S., Day, P., Cheetham, A. K. (1988), *Physica C 152*, 154.

Chisholm, M. F., Smith, D. A. (1989), *Phil. Mag. A 59*, 181.

Cieplak, M. Z., Xiao, G., Chien, C. L., Bakhshai, A., Artymowicz, D., Bryden, W., Stalick, J. K., Rhyne, R. R. (1990), *Phys. Rev. B 42*, 6200.

Cirillo, K. M., Wright, J. C., Seuntjens, J., Daumling, M., Larbalestier, D. C. (1988), *Solid State Commun. 66*, 1237.

Civale, L., Marwick, A. D., McElfresh, M. W., Worthington, T. K., Malozemoff, A. P., Holtzberg, F., Thompson, J. R., Kirk, M. A. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 1164.

Civale, L, Marwick, A. D., Worthington, T. K., Kirk, M. A., Thompson, J. R., Krusin-Elbaum, L., Sun, Y., Clem, J. R., Holtzberg, F. (1991), *Phys. Rev. Lett. 67*, 648

Clark, G. J., LeGoues, F. K., Marwick, A. D., Laibowitz, R. B., Koch, R. H. (1987), *Appl. Phys. Lett. 51*, 1462.

Clarke, D. R., Shaw, T. M., Dimos, D. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 1103.

Clem, J. R. (1988), *Physica C 153–155*, 56.

Cook, R. F., Dinger, T. R., Clarke, D. R. (1987), *Appl. Phys. Lett. 51*, 454.

Cronemeyer, D. C., McGuire, T. R., Malozemoff, A. P., Holtzberg, F., Gambino, R. J., Conner, L. W., McElfresh, M. W. (1990), *Proc. Int. Conf. Transport Properties of Superconductors, Rio de Janeiro, 1990*.

Daumling, M. (1990), Ph.D. Thesis, University of Wisconsin.

Daumling, M. (1991 a), *Physica C 183*, 293.

Daumling, M. (1991 b), *Physica C 184*, 13.

Daumling, M., Larbalestier, D. C. (1989), *Phys. Rev. B 40*, 9350.

Daumling, M., Suentjes, J., Larbalestier, D. C. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52*, 590.

Daumling, M., Seuntjens, J., Larbalestier, D. C. (1990), *Nature 346*, 332.

Daumling, M., Duncumbe, P. R., Kelleher, K. H., Figat, R. A., Shaw, T. M. (1992), unpublished results.

de Fontaine, D., Ceder, G., Asta, M. (1990), *Nature*

343, 544.
de Gennes, P. G. (1981), *C. R. Acad. Sci. B 292*, 9.
Deutscher, G. (1984), *Percolation, Localization and Superconductivity*, Goldman, A. M., Wolf, S. A. (Eds.), NATO ASI Series B, No. 109, Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers, p. 95.
Dimos, D., Chaudhari, P., Mannhart, J. (1990), *Phys. Rev. B 41*, 4038.
Dolan, G. J., Chandrashekar, G. V., Dinger, T. R., Feild, C., Holtzberg, F. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 827.
Ebner, C., Stroud, D. (1985), *Phys. Rev. B 31*, 165.
Ekin, J., Braginski, A. I., Panson, A. J., Janocko, M. A., Capone, W., Zaluzec, N. J., Flandermeyer, B., deLima, O. F., Hong, M., Kwo, J., Liou, S. H. (1987), *J. Appl. Phys. 62*, 4821.
Ekin, J. W., Larson, T. M., Bergen, N. F., Nelson, A. J., Swartzlander, A. B., Kazmerski, L. L., Panson, A. J., Blankenship, B. A. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52*, 1819.
Ekin, J. W., Larson, T. M., Hermann, A. M., Sheng, Z. Z., Togano, K., Kumakura, H. (1989), *Physica C 160*, 489.
Ekin, J. W., Hart, H. R., Gaddipati, A. R. (1990), *J. Appl. Phys. 68*, 2285.
Engler, E. M., Lee, V. Y., Nazzal, A. I., Beyers, R. B., Lim, G., Grant, P. M., Parkin, S. S. P., Ramirez, M. L., Vazquez, J. E., Savoy, R. J. (1987), *J. Am. Chem. Soc. 109*, 2848.
Enomoto, Y., Murakami, T., Moriwaki, K. (1989), *Jpn. J. Appl. Phys. 28*, L1355.
Eom, C. B., Marshall, A. F., Laderman, S. S., Jacowitz, R. D., Geballe, T. H. (1990), *Science 249*, 1549.
Eom, C. B., Marshall, A. F., Suzuki, Y., Boyer, B., Pease, R. F. W., Geballe, T. H. (1991), *Nature 353*, 544.
Faupel, F., Hehenkamp, Th. (1990), *An. Fis. B 86*, 54.
Fisher, M. P. A. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 1415.
Fisk, Z., Cheong, S. W., Johnston, D. C. (1989), *Mater. Res. Soc. Bull. 14*, 33.
Fork, D. K., Ponce, F. A., Tramontana, J. C., Newman, N., Phillips, J. M., Geballe, T. H. (1991), *Appl. Phys. Lett. 58*, 2432.
Forro, L., Raki, M., Ayache, C., Stamp, P. C. E., Henry, J. Y., Rossat-Mignod, J. (1988), *Physica C 153–155*, 1357.
Frase, K. G., Liniger, E. G., Clarke, D. R. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, C204.
Friedmann, T. A., Rabin, M. W., Giapintzakis, J., Rice, J. P., Ginsburg, D. M. (1990), *Phys. Rev B 42*, 6217.
Gerber, Ch., Anselmetti, D., Bednorz, J. G., Mannhart, J., Schlom, D. G. (1991), *Nature 350*, 279.
Goldecker, W., Specking, W., Weiss, F., Rimikis, G., Flukiger, R. (1989), *Cryogenics 29*, 955.
Golden, S. J., Isotalo, H., Lanham, M., Mayer, J., Lange, F. F., Ruhle, M. (1990), *Mater. Res. 5*, 1605.
Golden, S. J., Bloomer, T. E., Lange, F. F., Segadaes, A. M., Vaidya, K. J., Cheetham, A. K. (1991 a), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 123.
Golden, S. J., Lange, F. F., Vaidya, K. J., Bloomer, T. E. (1991 b), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 797.
Golden, S. J., Lange, F. F., Chang, L. D., Clarke, D. R. (1992), *Appl. Phys. Lett. 61*, 351.
Gorbik, P. P., Bakuntseva, M. V., Shalyapina, G. M. (1992), *Solid State Commun. 81*, 171.
Gupta, A., Koren, G., Giess, E. A., Moore, N. R., O'Sullivan, E. J. M., Cooper, E. I. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52*, 163.
Halbritter, J. (1990), *J. Appl. Phys. 68*, 6315.
Hao, Z., Clem, J. R., McElfresh, M. W., Civale, L., Malozemoff, A. P., Holtzberg, F. (1991), *Phys. Rev. B 43*, 2844.
Harshman, D. R., Schneemeyer, L. F., Waszczak, J. V., Aeppli, G., Cava, R. J., Batlogg, B., Rupp, L. W., Ansaldo, E. J., Williams, D. L. (1989), *Phys. Rev. B 39*, 851.
Hawley, M., Raistrick, I. D., Beery, J. G., Houlton, R. J. (1991), *Science 251*, 1587.
Hellman, E. S., Hartford, E. H., Gyorgy, E. M. (1991), *Appl. Phys. Lett. 58*, 1335.
Hibbs, A. D., Campbell, A. M., Male, S. (1989), *IEEE Trans. Mag. 25*, 2142.
Huang, Q., Zasadzinski, J. F., Gray, K. E., Hinks, D. G., Tralshawala, N., Greene, R. L. (1990), *Nature 347*, 369.
Hulm, J. K., Jones, C. K., Mazelsky, R., Hein, R. A., Gibson, J. W. (1965), in: *Proc. 9th Conf. Low Temperature Physics:* Daunt, J. G., Edwards, D. O., Milford, F. J., Yaqub, M. (Eds.). New York: Plenum, p. 600.
Hwang, D. M., Ying, Q. Y., Kwok, H. S. (1991), *Appl. Phys. Lett. 58*, 2429.
Hylton, T. L., Beasley, M. R. (1989), *Phys. Rev. B 39*, 9042.
Ikeda, Y., Ito, H., Shimomura, S., Oue, Y., Inaba, K., Hiroi, Z., Takano, M. (1989), *Physica C 159*, 93.
Jia, Q. X., Anderson, W. A. (1990), *Appl. Phys. Lett. 57*, 304.
Jin, S., Tiefel, T. H., Sherwood, R. C., Davis, M. E., van Dover, R. B., Kammlott, G. W., Fastnacht, R. A., Keith, H. D. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52*, 2074.
Jin, S., Tiefel, T. H., Nakahara, S., Graebner, J. E., O'Bryan, H. M., Fastnacht, R. A., Kammlott, G. W. (1990), *Appl. Phys. Lett. 56*, 1287.
Johnston, D. C., Prakeash, H., Zachariasen, W. H., Viswanathan, K. (1973), *Mater. Res. Bull. 8*, 777.
Jorda, J. L., Saugier-Cohen, M. (1991), *J. Less-Common Met. 171*, 127.
Kaiser, D. L., Holtzberg, F., Scott, B. A., McGuire, T. R. (1987), *Appl. Phys. Lett. 51*, 57.
Karpinski, J., Rusiecki, S., Kaldis, E., Jilek, E. (1990), *Less-Common Met. 164*, 3.
Kawasaki, M., Chaudhari, P., Newman, T. H., Gupta, A. (1991), *Appl. Phys. Lett. 58*, 2555.
Keller, C., Kupfer, H., Meier-Hirmer, R., Wiech, U. (1990), *Cryogenics 30*, 401.
Kes, P. H., van den Berg, J. (1990), in: *Studies of High-Temperature Superconductors, Vol. 5:* Narlikar, A. V. (Ed.). New York: Nova Science Publishers, p. 83.
Khachaturyan, A. G., Morris, J. W. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 76.

Kimura, M., Tanaka, M., Horiuchi, H., Morita, M., Matsuo, M., Morikawa, H., Sawano, K. (1991), *Physica C 174*, 263.
Koch, R. H., Foglietti, V., Gallagher, W. J., Koren, G., Gupta, A., Fisher, M. P. A. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 1511.
Konaka, T., Sato, M., Asano, H., Kubo, S. (1991), *J. Supercond. 4*, 283.
Kramer, E. J. (1992), private communication.
Krebs, H. U., Krauns, Ch., Yang, X., Geyer, U. (1991), *Appl. Phys. Lett. 59*, 2180.
Krusin-Elbaum, L., Malozemoff, A. P., Yeshurun, Y., Cronemeyer, D. C., Holtzberg, F. (1989), *Phys. Rev. B 39*, 2936.
Kupfer, H., Apfelstedt, I., Flukiger, R., Keller, C., Meier-Hirmer, R., Runtsch, B., Turowski, A., Wiech, U., Wolf, T. (1989a), *Cryogenics 29*, 268.
Kupfer, H., Wiech, U., Apfelstedt, I., Flukiger, R., Meier-Hirmer, R., Wolf, T., Schenser, H. (1989b), *IEEE Trans. Mag. 25*, 2303.
Ladd, J. A., Collins, B. T., Matey, J. R., Zhao, J., Norris, P. (1991), *Appl. Phys. Lett. 59*, 1368.
Larbalestier, D. C., Daumling, M., Cai, X., McKinnell, J., Seuntjens, J., Hampshire, D., Lee, P., Meingast, C., Willis, T., Muller, H., Dillenburg, R. G., Ray, R. D., Hellstrom, E. E., Joynt, R. (1987), *J. Appl. Phys. 62*, 590.
Larbalestier, D. C., Babcock, S. E., Cai, X. Y., Field, M. B., Gao, Y., Heinig, N. F., Kaiser, D. L., Merkle, K., Williams, L. K., Zhang, N. (1991), *Physica C 185–189*, 315.
LeBlanc, M. R., LeBlanc, D., Golebiowski, R., Fillion, G. (1991), *Phys. Rev. Lett. 66*, 3309.
Ledbetter, H., Lei, M. (1991), *J. Mater. Res. 6*, 2253.
Lee, P. J., Larbalestier, D. C. (1989), *Acta Metall. Mater. 35*, 2523.
Levin, K., Kim, Ju. H., Lu, J. P., Si, Q. (1991), *Physica 175*, 449.
Levine, L. E., Daumling, M. (1992), *Phys. Rev. B 45*, 8146.
Likharev, K. K. (1979), *Rev. Mod. Phys. 51*, 101.
Lindemer, T. B., Hunley, J. F., Gates, J. E., Sutton, A. L., Brynestad, J., Hubbard, C. R., Gallagher, P. K. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 1775.
Lindemer, T. B., Washburn, F. A., MacDougall, C. S., Feenstra, R., Cavin, O. B. (1991), *Physica C 178*, 93.
Livingston, J. D., Hart, H. R., Wolf, W. P. (1988), *J. Appl. Phys. 64*, 5806.
Lubig, A., Buchal, Ch., Frohlingsdorf, J., Zander, W., Stritzker, B. (1990), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 50*, 114.
Luo, L., Muenchausen, R. E., Maggiore, C. J., Jimenez, J. R., Schowalter, L. J. (1991a), *Appl. Phys. Lett. 58*, 419.
Luo, L., Wu, X. D., Dye, R. C., Muenchausen, R. E., Foltyn, S. R., Coulter, Y., Maggiore, C. J. (1991b), *Appl. Phys. Lett. 59*, 2043.
Lyons, K. B., Kwo, J., Dillon, J. F., Espinosa, G. P., McGleshan-Powell, M., Ramirez, A. P., Schneemeyer, L. F. (1991), *J. Appl. Phys. 69*, 5205.
Malozemoff, A. P. (1989), in: *Physical Properties of High Temperature Superconductors:* Ginsberg, D. M. (Ed.). Singapore: World Scientific.
Malozemoff, A. P., Worthington, T. K., Holtzberg, F., Yeshurun, Y., Kes, P. (1988), *Phys. Rev. B 38*, 7203.
Mannhart, J., Tsuei, C. C. (1989), *Z. Phys. B 77*, 53.
Mannhart, J., Anselmetti, D., Bednorz, J. G., Gerber, C., Müller, K. A., Schlom, D. G. (1992), *Z. Phys. B 86*, 177.
Mattis, D. C., Bardeen, J. (1958), *Phys. Rev. 111*, 142.
Mawdsley, A., Tallon, J. L., Presland, M. R. (1992), *Physica C 190*, 437.
McCumber, D. E. (1968), *J. Appl. Phys. 39*, 3113.
McHenry, M. E., Foldeaki, M., McKittrick, J., O'Handely, R. C., Kalonji, G. (1988), *Physica C 153–155*, 310.
McIntyre, P. C., Cima, M. J., Liebenberg, D. H., Francavilla, T. L. (1991), *Appl. Phys. Lett. 58*, 2033.
Meingast, C., Kraut, O., Wolf, T., Wuhl, H., Erb, A., Muller, G. (1991), *Phys. Rev. Lett. 67*, 1634.
Moeckly, B. H., Lathrop, D. K., Buhrman, R. A. (1993), *Phys. Rev. B 47*, 400.
Moffatt, D. (1984), Ph.D. Thesis, University of Wisconsin.
Morgenstern, I., Müller, K. A., Bednorz, J. G. (1987), *Z. Phys. B 69*, 33.
Morosin, B., Ginley, D. S., Venturini, E. L., Hlava, P. F., Baughman, R. A., Kwak, J. F., Schirber, J. E. (1988), *Physica C 152*, 223.
Morosin, B., Baughman, R. J., Ginley, D. S., Schirber, J. E., Venturini, E. L. (1990), *Physica C 161*, 115.
Müller, K. A., Takashige, M., Bednorz, J. G. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 1143.
Müller-Buschbaum, H. (1977), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16*, 674.
Murakami, M., Morita, M., Doi, K., Miyamoto, K. (1989), *Jpn. J. Appl. Phys. 28*, 1125.
Myoren, H., Nishiyama, Y., Nasu, H., Imura, T., Osaka, Y., Yamanaka, S., Hattori, M. (1988), *Jpn. J. Appl. Phys. 27*, L1068
Nakahra, S., Jin, S., Sherwood, R. C., Tiefel, T. H. (1989), *Appl. Phys. Lett. 54*, 1926.
Namgung, C., Irvine, J. T. S., West, A. R. (1990), *Physica C 168*, 364.
Nichols, C. S., Clarke, D. R. (1991), *Acta Metall. Mater. 39*, 995.
Norton, M. G., Carter, C. B. (1991), *J. Cryst. Growth 110*, 641.
Olsson, E., Gupta, A., Thouless, M. D., Clarke, D. R. (1991), *Appl. Phys. Lett. 58*, 1682.
Orlando, T. P., McNiff, E. J., Foner, S., Beasley, M. R. (1979), *Phys. Rev. B 19*, 4545.
Osamura, K., Ochiai, S., Hayashi, K. (1991), *Adv. Cryog. Eng. 38*, 875.
Palstra, T. T. M., Batlogg, B., Schneemeyer, L. F., Waszczak, J. V. (1988), *Phys. Rev. Lett. 61*, 1662.
Palstra, T. M., Batlogg, B., van Dover, R. B., Schneemeyer, L. F., Waszczak, J. V. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 3090.
Pennycook, S. J., Chisholm, M. F., Jesson, D. E., Norton, D. P., Lowndes, D. H., Feenstra, R., Kerchner, H. R., Thomson, J. O. (1991), *Phys. Rev.*

Lett. 67, 765.
Piel, H., Muller, G. (1991), *IEEE Trans. Mag. 27*, 854.
Ramesh, R., Chang, C. C., Ravi, T. S., Hwang, D. M., Inam, A., Xi, X. X., Li, Q., Wu, X. D., Venkatesan, T. (1990), *Appl. Phys. Lett. 57*, 1964.
Ramesh, R., Inam. A., Chan, W. K., Wilkens, B., Myers, K., Remschnig, K., Hart, D. L., Tarascon, J. M. (1991), *Science 252*, 944.
Reichardt, W., Pintschovius, L., Hennion, B., Collin, F. (1988), *Supercond. Sci. Technol. 1*, 173.
Rice, J. P., Ginsberg, D. M. (1991), *J. Crys. Growth 109*, 432.
Roas, B., Schultz, L., Saemann-Ischenko, G. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 479.
Rosner, S. J., Char, K., Zaharchuk, G. (1992), *Appl. Phys. Lett. 60*, 1010.
Roth, R. S., Rawn, C. J., Beech, F., Whitler, Anderson, J. O. (1988), in: *Ceramic Superconductors II*: Yan, M. F. (Ed.). Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 13–26.
Rothman, S. J., Routbort, J. L., Baker, J. E. (1989), *Phys. Rev. B 40*, 8852.
Rothman, S. J., Routbort, J. L., Welp, U., Baker, J. E. (1991), *Phys. Rev. B 44*, 2326.
Routbort, J. L., Rothman, S. J., Chen, N., Mundy, J. N., Baker, J. E. (1991), *Phys Rev. B 43*, 5489.
Runde, M., Routbort, J. L., Rothman, S. J., Goretta, K. C., Mundy, J. N., Xu, X., Baker, J. E. (1992), *Phys. Rev. B 45*, 7375.
Russek, S. E., Lathrop, D. K., Moeckly, B. H., Buhrman, R. A., Shin, D. H. (1990), *Appl. Phys. Lett. 57*, 1155.
Saggio, J. A., Sujata, K., Hahu, J., Hwu, S. J., Poeppelmeir, K. R., Mason, T. O. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 849.
Salama, K., Selvamanickam, V., Gao, L., Sun, K. (1989). *Appl. Phys. Lett. 54*, 2352.
Sato, K., Shibuta, N., Mukai, H., Hikata, T., Ueyama, M., Kato, T. (1991), *Physica C 190*, 50.
Sauerzopf, F. M., Wiesinger, H. P., Weber, H. W., Crabtree, G. W. (1991), *Adv. Cryog. Eng. 38*, 901.
Schlom, D. G., Anselmetti, D., Bednorz, J. G., Broom, R., Catana, A., Frey, T., Gerber, C., Guntherodt. H.-J., Lang, H. P., Mannhart, J., Müller, K. A. (1992), *Z. Phys. B 86*, 163.
Schmid, H., Burkhardt, E., Walker, E., Brixel, W., Clin, M., Rivera, J.-P., Jorda, J. L., François, M., Yvon, K. (1988), *Z. Phys. B 72*, 305.
Schneemeyer, L. F., Waszczak, J. V., Siegrist, T., van Dover, R. B., Rupp, L. W., Batlogg, B., Cava, R. J., Murphy, D. W. (1987), *Nature 328*, 601.
Schooley, J. J., Hosler, W. R., Cohen, M. L. (1964), *Phys. Rev. Lett. 12*, 474.
Senoussi, S., Oussana, M., Collin, C., Campbell, I. A. (1988), *Phys. Rev B 37*, 9792.
Scuntjens, J., Larbalestier, D. C. (1990), *J. Appl. Phys. 67*, 2007.
Shafer, M. W., Penney, T., Olson, B. L., Greene, R. L., Koch, R. H. (1989), *Phys. Rev. B 39*, 2914.
Shaw, T. M., Shivashankar, S. A., LaPlaca, S. J., Cuomo, J. J., McGuire, T. R., Roy, R. A., Kelleher, K. H., Yee, D. S. (1988), *Phys. Rev. B 37*, 9856.
Shaw, T. M., Shinde, S. L., Dimos, D., Cook, R. F., Duncombe, P. R., Kroll, C. (1989), *J. Mater. Res. 4*, 248.
Shaw, T. M., Dimos, D., Batson, P. E., Schrott, A. G., Clarke, D. R. (1990), *J. Mater. Res. 5*, 1176.
Shewchun, J., Chen, Y., Holder, J. S., Uher, C. (1991), *Appl. Phys. Lett. 58*, 2704.
Shin, D. H., Silcox, J., Russek, S. E., Lathrop, D. K., Moeckly, B., Buhrman, R. A. (1990), *Appl. Phys. Lett. 57*, 508.
Siegrist, T., Zahurak, S. M., Murphy, D. W., Roth, R. S. (1988), *Nature 334*, 231.
Sleight, A. W. (1988), *Science 242*, 1519.
Sleight, A. W., Bither, T. A., Bierstedt, P. E. (1969), *Solid State Commun. 7*, 229.
Sleight, A. W., Gillson, J. L., Bierstedt, P. E. (1975), *Solid State Commun. 17*, 27.
Smith, D. A., Chisholm, M. F., Clabes, J. (1988), *Appl. Phys. Lett. 53*, 2344.
Smith, M. G., Manthiram, A., Zhou, J., Goodenough, J. B., Markert, J. T. (1991), *Nature 351*, 549.
Specht, E. D., Sparks, C. J., Dhere, A. G., Brynestad, J., Cavin, O. B., Kroeger, D. M., Oye, H. A. (1988), *Phys. Rev. B 37*, 7426.
Spielman, S., Dodge, J. S., Fesler, K., Lombardo, L. W., Fejer, M. M., Geballe, T. H., Kapituluik, A. (1992a), *Phys. Rev. B 45*, 3149.
Spielman, S., Dodge, J. S., Lombardo, L. W., Eom, C. B., Fejer, M. M., Geballe, T. H., Kapitulnik, A. (1992b), *Phys. Rev. Lett. 68*, 3472.
Sridhar, S., Wu, D.-H., Kennedy, W. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 1873.
Statt, B., Wang, Z., Lee, M. J. G., Yakomie, J. V., de Camargo, P. C., Maya, J. F., Rutter, J. W. (1988), *Physica C 157*, 251.
Stewart, W. C. (1968), *Appl. Phys. Lett. 12*, 277.
Streiffer, S. K., Lairson, B. M., Ecom, C. B., Clemens, B. M., Bravman, J. C., Geballe, T. H. (1991), *Phys. Rev. B 43*, 13007.
Strobel, P., Fournier, T. (1990), *J. Less-Common Met. 164–165*, 519.
Stupp, S. E., Ginsberg, D. M. (1992), in: *Physic ' Properties of High-Temperature Superconductors* ɜ. Ginsberg, D. M. (Ed.). Singapore: World Scientific.
Suenaga, M., Ghosh, A. K., Xu, Y., Welch, D. O. (1991), *Phys. Rev. Lett. 66*, 1777.
Suenaga, M., Welch, D. O., Budhani, R. (1992), *Supercond. Sci. Technol. 5*, S1.
Sweedler, A. R., Raub, C., Matthias, B. T. (1965), *Phys. Lett. 15*, 108.
Takagi, T., Chiang, Y.-M., Roshko, A. (1990), *J. Appl. Phys. 68*, 5750.
Tang, T. B., Lo, W. (1991), *Physica C 174*, 463.
Tarascon, J. M., McKinnon, W. R., Greene, L. H., Hull, G. W., Vogel, E. M. (1987), *J. Am. Chem. Soc. 109*, 2848.
Tenbrink, J., Heine, K., Krauth, H. (1990), *Cryogenics 30*, 422.
Terashima, T., Bando, Y., Iijima, K., Yamamoto, K., Hirate, K., Hayashi, K., Kamigaki, K., Terauchi, H. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 2684.
Tetenbaum, M., Curtiss, L., Czech, B., Tani, B., Blan-

der, M. (1989), *Proc. Mater. Res. Soc. 156*, 83.
Theuss, H., Kronmüller, H. (1991), *Physica C 177*, 253.
Tholence, J. L., Saint-Paul, M., Laborde, O., Monceau, P., Guillot, M., Noel, H., Levet, J. C., Potel, M., Padiou, J., Gougeon, P. (1991), in: *Studies of High Temperature Superconductivity*: Narlikar, R. V. (Ed.). New York: Nova Science Publishers, p. 37.
Tinkham, M. (1980), *Introduction to Superconductivity*. New York: Krieger.
Tinkham, M. (1988a), *Phys. Rev. Lett. 61*, 1658.
Tinkham, M. (1988b), *Helv. Phys. Acta 61*, 443.
Tkaczyk, J. E., Lay, K. W. (1990), *J. Mater. Res. 5*, 1368.
Tozer, S. W., Kleinsasser, A. W., Penney, T., Kaiser, D., Holtzberg, F. (1987), *Phys. Rev. Lett. 59*, 1768.
Triscone, J.-M., Fischer, O., Brunner, O., Antognazza, L., Kent, A. D., Karkut, M. G. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 804.
Tseng, M.-Z., Hu, E. L., Clarke, D. R. (1992), unpublished.
Tsuei, C. C., Newns, D. M., Chi, C. C., Pattnaik, P. C. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 2724.
Tu, K. N., Tsuei, C. C., Park, S. I., Levi, A. (1988), *Phys. Rev. B 38*, 772.
Tu, K. N., Yeh, N. C., Park, S. I., Tsuei, C. C. (1989), *Phys. Rev. B 39*, 304.
Uemura, Y. J., Emery, V. J., Moodenbaugh, A. R., Suenaga, M., Johnston, D. C., Jacobson, A. J., Lewandowski, J. T., Brewer, J. H., Kiefl, R. F., Kreitzmann, S. R., Luke, G. M., Riseman, T., Stronach, C. E., Kossler, W. J., Kempton, J. R., Yu, X. U., Opie, D., Schone, H. E. (1988), *Phys. Rev. B 38*, 909.
van Dover, R. B., Gyorgy, E. M., Schneemeyer, L. F., Mitchell, J. W., Rao, K. V., Puzniak, R., Waszczak, J. V. (1989), *Nature 342*, 55.
van Tendeloo, G., Zandbergen, H. W., van Landuyt, J., Amelinckx, S. (1989), *Ultramicroscopy 29*, 115.
Vargas, J., Larbalestier, D. C. (1992), *Appl. Phys. Lett. 60*, 1741.
Veal, B. W., Paulikas, A. P., You, H., Shi, H., Fang, Y., Downey, J. W. (1990), *Phys. Rev. B 42*, 6305.
Verwerft, M., Van Tendeloo, G., Hinks, D. G., Dabrowski, B., Richards, D. R., Mitchell, A. W., Marx, D. T., Pei, S., Jorgensen, J. D. (1991), *Phys. Rev. B 44*, 9547.
Wacenovsky, M., Weber, H. W., Hyun, O. B., Finnemore, D. K., Mereiter, K. (1989), *Physica C 160*, 55.
Weber, H. J., Weitbrecht, D., Brach, D., Skelaukov, A. L., Keiter, H., Weber, W., Wolf, T., Geerk, J., Linker, G., Roth, G., Splittgerber-Hunnekes, D. C., Gunthorodt, G. (1990), *Solid State Commun. 76*, 511.
Welp, U., Grimsditch, M., You, H., Kwok, W. K., Fang, M. M., Grabtree, G. W., Liu, J. Z. (1989a), *Physica C 161*, 1.
Welp, U., Kwok, W. K., Crabtree, G. W., Vandervoort, K. G., Liu, J. Z. (1989b), *Phys. Rev. Lett. 62*, 1908.
White, A. E., Short, K. T., Dynes, R. C., Levi, A. F. J., Anzlowar, M., Baldwin, K. W., Polakos, P. A., Fulton, T. A., Dunkleberger, L. N. (1988), *Appl. Phys. Lett. 53*, 1010.
Wordenweber, R., Sastry, G. V. S., Heinemann, K., Freyhardt, H. C. (1989), *J. Appl. Phys. 65*, 1648.
Worthington, T. K., Gallagher, W. J., Dinger, T. R., Sandstrom, R. L. (1987), in: *Novel Superconductivity*: Wolf, S. A., Kresin, V. Z. (Eds.). New York: Plenum Press, p. 781.
Worthington, T. K., Olsson, E., Nichols, C. S., Shaw, T. M., Clarke, D. R. (1991), *Phys. Rev. B 43*, 10538.
Wu, M. K., Ashburn, J. R., Tong, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Cao, L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q., Chu, C. W. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 908.
Xi, X. X., Geerk, J., Linker, G., Li, Q., Meyer, O. (1989), *Appl. Phys. Lett. 54*, 2367.
Xiong, G. C., Li, H. C., Linker, G., Meyer, O. (1988), *Phys. Rev. B 38*, 240.
Xu, Y., Guan, W., Zeibig, K., Heiden, E. (1989), *Cryogenics 29*, 281.
Yasuda, T., Takano, S. (1991), *Jpn. J. Appl. Phys. 30*, L349.
Yeshurun, Y., Malozemoff, A. P. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 2202.
Yetter, W. E., Thomas, D. A., Kramer, E. J. (1982), *Phil. Mag. B 46*, 523.
Young, K. H., Negrete, G. V., Hammong, R. B., Inam, A., Ramesh, R., Hart, D. L., Yonezawa, Y. (1991), *Appl. Phys. Lett. 58*, 1789.
Zanderbergen, H. W., Groen, W. A., Mijlhoff, F. C., van Tenderloo, G., Amelinckx, S. (1988), *Physica C 156*, 325.
Zeiske, T., Sonntag, R., Hohlwein, D., Andersen, N.-H., Wolf, T. (1991), *Nature 353*, 542.
Zheng, X.-Y., Lowndes, D. H., Zhu, S., Budai, J. D., Warmack, R. J. (1992), *Phys. Rev. B 45*, 7584.
Zhou, Z.-G., Navrotsky, A. (1992), *J. Mater. Res. 7*, 2920.
Zhu, Y., Zhang, H., Wang, H., Suenaga, M. (1991), *J. Mater. Res. 6*, 2507.

一般阅读资料

Beyers, R., Shaw, T. M. (1989), *Solid State Phys. 42*, 135.
Burns, G. (1992). *High Temperature Superconductivity*. Orlando, FL: Academic.
Cava, R. J. (1990), *Science 247*, 656.
Kes, P. (1991), Chapter 4 in Volume 3 A of this Series, p. 321.

索　　引

（郭景坤　谭寿洪等译）

·6